

Bruna Petry

Licenciada em Engenharia Sanitária e Ambiental
(Universidade Federal de Santa Catarina – Brasil)

**Tratamento hidrotérmico como forma de remediação e valorização de águas-ruças e
bagaço de azeitona**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia

Orientadora: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves, Nova School of Science and
Technology, Universidade NOVA de Lisboa

Co-orientador: Ali Umut Sen, Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia,
Universidade de Lisboa

Direitos de cópia

Tratamento hidrotérmico como forma de remediação e valorização de águas-ruças e bagaço de azeitona

Copyright ©, Bruna Petry, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográfico, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“Diz-se que, mesmo antes de um rio cair no oceano ele treme de medo.

Olha pra trás, para toda a jornada, os cumes, as montanhas, o longo caminho sinuoso através das florestas, através dos povoados, e vê a sua frente um oceano tão vasto que entrar nele nada mais é do que desaparecer para sempre. Mas não há outra maneira. O rio não pode voltar. Ninguém pode voltar. Voltar é impossível na existência. Você pode apenas ir em frente. O rio precisa se arriscar e entrar no oceano. E somente quando ele entra no oceano é que o medo desaparece. Porque apenas então o rio saberá que não se trata de desaparecer no oceano, mas tornar-se oceano. Por um lado é desaparecimento e por outro lado é renascimento. Assim somos nós. Só podemos ir em frente e arriscar.

Coragem! Avance firme e torne-se Oceano!”

Gibran Khalil Gibran

Agradecimentos

A vinda para Portugal foi motivada pela oportunidade que a FCT-UNL me proporcionou ao aceitar minha candidatura ao mestrado em Bioenergia, o que me permitiu ingressar novamente na vida acadêmica, agregar conhecimento em uma área fundamental e em grande expansão, e abrir as portas e os olhos para infinitas possibilidades. Muito além de um título, essa experiência me mostrou o poder de adaptação, versatilidade e o valor da simplicidade. Agradeço ao Departamento por esta oportunidade, assim como à Professora Doutora Benilde Mendes por todo o suporte e compreensão durante o período de matrícula e início do curso.

Um agradecimento mais que especial à minha orientadora, Professora Doutora Maria Margarida Gonçalves, que além da excelente didática e de todo conhecimento repassado durante o curso, mostrou-se sempre disponível a ensinar, direcionar e apoiar em todas as etapas deste estudo.

Aos colegas de laboratório Catarina Nobre, Ricardo Correia e Andrei Longo, por todo o suporte, ensinamentos e disponibilidade junto aos ensaios e análises.

A todos os amigos de longa data e os que Portugal me trouxe, pessoas das mais variadas personalidades e que fizeram dessa jornada algo ainda mais especial e leve.

A minha grande amiga e companheira de curso e laboratório Ana Paula Valinho, pelos ensinamentos, incentivos, risadas e parceria (desde a praia até a repetição de ensaios em 900°C). Das pessoas mais disponíveis e de bom coração que conheci, é uma fonte de inspiração pela entrega e dedicação em tudo o que faz. Aninha, você é uma pessoa que agrega, que une, com quem tenho certeza que posso confiar e compartilhar tudo, e uma amiga que levo pra vida. Obrigada por ser esse elo de ligação, pela disponibilidade e carinho, conta comigo pra sempre!

Aos meus pais, que mesmo na distância foram os maiores incentivadores nesta etapa tão importante e marcante da minha vida. É por todo esse amor, respeito e apoio, que vocês são minha inspiração e impulso na minha eterna busca pelo crescimento pessoal. Mais do que pra mim, todas as minhas conquistas são por vocês.

Resumo

O presente estudo tem como objetivo apresentar alternativa ao tratamento da água-ruça através da carbonização hidrotérmica (HTC) desta, vinculada a adição de biomassa proveniente do lagar de azeite, afim de promover sua valorização e economia circular no local.

Foram utilizadas matérias-primas provenientes de um lagar de três fases, como a água-ruça e o bagaço de azeitona seco, além da folha de oliveira, biomassa residual florestal, carvão ativado e areia. Com estes foram preparados ensaios de carbonização hidrotérmica para temperaturas entre 150°C e 250°C, tempo de reação de 60 min, com a razão sólido:líquido de 0:1, 1:10 e 1:100. Além do HTC, foram realizados ensaios de carbonização tradicional com o bagaço e a biomassa residual florestal, nas temperaturas de 250°C e 300°C, e tempo de reação de 60 min.

Dos produtos obtidos, foram analisadas as fases aquosas através dos parâmetros do pH e condutividade elétrica, teor de compostos fenólicos totais, carência química de oxigênio (CQO), sólidos totais, voláteis e fixos, sólidos suspensos totais, turvação e composição mineral das cinzas, e comparados com a água-ruça para verificação de sua eficiência no tratamento hidrotérmico. Juntamente com a fase aquosa, foram analisadas as matérias-primas e os biocarvões obtidos através do teor de humidade e cinzas, poder calorífico superior, análise elementar, rendimento mássico e energético, capacidade de retenção de água, adsorção e germinação.

Em relação ao tratamento da água-ruça, os melhores resultados foram obtidos através da carbonização hidrotérmica sem a adição de biomassa, com carvão ativado, e no ensaio com adição da areia, onde foram alcançadas taxas de remoção de 48% dos compostos fenólicos totais e 53% de CQO, tendo este apresentado resultado superior inclusive ao carvão ativado. Os sólidos suspensos totais foi o parâmetro que apresentou melhor resultado através do HTC, com uma remoção de 96% obtida através da mistura das fases aquosas dos ensaios. Dos biocarvões obtidos, observou-se em geral uma valorização das matérias-primas através da carbonização. O HTC provocou uma redução no teor de cinzas, sendo esta redução diretamente vinculada ao aumento da temperatura de reação. O teor de carbono de todos os biocarvões apresentou aumento, sendo os hidrocarvões com resultados superiores aos biocarvões da carbonização tradicional, quando realizados a mesma temperatura. Consequentemente, houve um aumento no poder calorífico das biomassas, chegando a 24,80 MJ/kg na carbonização tradicional do bagaço a 300°C.

Neste estudo foi possível verificar uma alternativa ao tratamento da água-ruça com a utilização de uma matéria-prima abundante, que é a areia, em condições acessíveis através da carbonização hidrotérmica. Apesar de a adição das biomassas no HTC não ter resultado positivamente no tratamento da água-ruça, pois ao contrário de retirar compostos da água, acabou por liberar estes, observou-se uma valorização dos resíduos provenientes do lagar de azeite através da produção dos biocarvões, o que mostra um potencial na aplicação destes na economia circular do lagar.

Palavras-chave: água-ruça, carbonização, carbonização hidrotérmica, biomassa, biocarvão.

Abstract

The present study aims to present an alternative to the treatment of olive mill wastewater (OMWW) through hydrothermal carbonization (HTC), linked to the addition of biowaste from the olive mill, in order to promote its valorization and circular economy in the place.

Raw materials from three-phase olive mill were used, such as OMWW and dried pomace, in addition to the olive leaf, residual forest biomass, charcoal activated and sand. With these, hydrothermal carbonization tests were prepared for temperatures between 150°C and 250°C, reaction time of 60 min, with the solid:liquid ratio of 0:1, 1:10 and 1:100. In addition to HTC, traditional carbonization tests were carried out with dried pomace and residual forest biomass, at temperatures of 250°C and 300°C, and a reaction time of 60 min.

From the obtained products, the liquid phases were analyzed through the parameters of pH and electrical conductivity, content of total phenolic compounds, chemical oxygen deficiency (COD), total, volatile and fixed solids, total suspended solids, turbidity and mineral composition of the ashes, and compare with the OMWW to verify its efficiency in hydrothermal treatment. Together with the liquid phase, raw materials and biochars obtained through moisture and ash content, higher heating value (HHV), elemental analysis, mass and energy yield, water holding capacity, adsorption and germination were analyzed.

Regarding the treatment of OMWW, the best results were obtained through hydrothermal carbonization without the addition of biomass, with charcoal activated, and in the test with addition of sand, where removal rates of 48% of the total phenolic compounds and 53% of COD, which had a higher result even than charcoal activated. The total suspended solids was the parameter that showed the best result through HTC, with a 96% removal obtained by mixing the liquid phases of the tests. Of the biochars obtained, the raw materials were generally valued through carbonization. The HTC caused a reduction in the ash content, this reduction being directly linked to the increase in the reaction temperature. The carbon content of all biochars increased, with the hydrochars having results superior to biochars of traditional carbonization, when carried out at the same temperature. Consequently, there was an increase in the HHV of the biomasses, reaching 24,80 MJ/kg in the traditional carbonization of dried pomace at 300°C.

In this study it was possible to verify an alternative to the treatment of OMWW with the use of an abundant raw material, which is sand, in conditions accessible through hydrothermal carbonization. Although the addition of biomasses on HTC did not have a positive effect on the treatment of OMWW, as instead of removing compounds from the water, they ended up releasing these, there was an appreciation of the residues from the olive mill through the production of biochars which shows a potential in the application of these in the circular economy in the olive mill.

Keywords: olive mill wastewater, carbonization, hydrothermal carbonization, biowaste, biochar.

Índice

1	Introdução	1
1.1.	Produção de azeite em Portugal	1
1.2.	Carbonização como tecnologia termoquímica para melhoramento das propriedades combustíveis de biomassa e resíduo.....	8
1.3.	Exemplos de aplicação da carbonização hidrotérmica.....	11
1.3.1.	Biorrefinaria INGELIA	11
1.3.2.	TerraNova® energy.....	12
1.3.3.	HTCycle	13
1.3.4.	Antaco	13
2	Materiais e Métodos	14
2.1.	Carbonização Hidrotérmica.....	14
2.1.1.	Matérias-Primas	14
2.1.2.	Ensaio de Carbonização Hidrotérmica (HTC).....	16
2.2.	Carbonização Tradicional	18
2.2.1.	Matérias-Primas	18
2.2.2.	Ensaio de Carbonização Tradicional	18
2.3.	Caracterização das matérias-primas e dos biocarvões.....	19
2.3.1.	Humidade	19
2.3.2.	Cinzas	20
2.3.3.	Poder Calorífico Superior (PCS).....	20
2.3.4.	Análise Elementar	21
2.3.5.	Rendimento mássico e energético	21
2.3.6.	Capacidade de retenção de água.....	21
2.3.7.	Adsorção.....	22
2.3.8.	Germinação	22
2.4.	Caracterização da água-ruça e fase aquosa da carbonização hidrotérmica	23
2.4.1.	pH e Condutividade elétrica	23
2.4.2.	Teor de compostos fenólicos totais	23
2.4.3.	Carência Química de Oxigénio (CQO)	24

2.4.4.	Sólidos totais, voláteis e fixos	25
2.4.5.	Sólidos Suspensos Totais (SST).....	26
2.4.6.	Turvação.....	26
2.4.7.	Composição mineral.....	26
3	Resultados e Discussões.....	28
3.1	Caracterização das matérias-primas	28
3.1.1	Água-ruça.....	28
3.1.2	Biomassas: residual florestal, bagaço de azeitona, folha de oliveira e carvão ativado	29
3.2	Caracterização dos produtos da carbonização.....	30
3.2.1	Carvões.....	30
3.2.2	Fase aquosa	46
4	Conclusão	61
5	Bibliografia	64

Índice de Figuras

Figura 1-1 – Lagares e azeite extraído nas últimas 6 campanhas. Fonte: http://www.gpp.pt/index.php/estatisticas-e-analises/siaz-campanha-2019-2020-azeite	1
Figura 1-2 – Processos de extração de azeite. A) Sistema tradicional de prensas; B) Sistemas de extração contínuos.....	2
Figura 1-3 – Fonte de dados: INE – Inquérito anual à produção de azeite. Fonte: (PORDATA, 2019). Última atualização: 2019-07-02.....	2
Figura 1-4 – Dados aproximados de balanço de massa e características da matéria seca dos diferentes sistemas de extração. Fonte: (Klen & Vodopivec, 2012)	3
Figura 1-5 – Limites do sistema para a produção do azeite em dois processos de extração. Fonte: (Figueiredo, Marques, Castanheira, Kulay, & Freire, 2014).....	4
Figura 1-6 – Estrutura da biomassa, mostrando lignina, celulose e hemicelulose e suas rotas de conversão durante o HTC. Fonte: Sharma, 2020	11
Figura 1-7 – Biorrefinaria INGELIA. (ingelia.com, s.d.)	12
Figura 1-8 – TerraNova® energy. (TerraNova-energy, s.d.)	12
Figura 1-9 – Vantagens da HTCycle. (HTCycle, s.d.)	13
<i>Figura 2-1 – Olival de onde foram retiradas as matérias-primas para os ensaios</i>	<i>14</i>
Figura 2-2 – Bagaço extraído das prensas utilizado nos ensaios.....	15
Figura 2-3 – Extração do azeite e eliminação da água-ruça.....	15
Figura 2-4 – Biomassas utilizadas no estudo	16
Figura 2-5 – Reator Parr utilizado nos ensaios de HTC.....	17
Figura 2-6 – Leitura dos códigos utilizados nos ensaios.....	18
Figura 2-7 – Cromatógrafo utilizado nos ensaios de Carbonização Tradicional	19
Figura 2-8 – Espectrofotômetro utilizado no ensaio de Adsorção	22
Figura 2-9 – Reta de calibração utilizada para determinar o teor de compostos fenólicos totais	24
Figura 2-10 – Aquecedor de tubo de ensaio (Esq.) e aparelho de medições fotométricas (Dir.)	25
Figura 3-1 – Água-ruça utilizada no estudo	28
Figura 3-2 – Legenda dos códigos utilizados nos ensaios.....	30
Figura 3-3 – Padrão de cores utilizado nos gráficos	30
Figura 3-4 – Principais carvões produzidos com suas respectivas identificações e matéria-prima	31
Figura 3-5 – Gráfico de variações do teor de humidade e cinza em relação a matéria-prima	33
Figura 3-6 – Teor de carbono nos carvão produzidos	34
Figura 3-7 – Variação nos teores de carbono e oxigênio dos carvões em relação a matéria-prima	35
Figura 3-8 – Gráfico do PCS dos carvões e matérias-primas.....	36
Figura 3-9 – Variação do PCS em relação a matéria-prima original	37

Figura 3-10 - Gráfico da cap. de retenção de água.....	38
Figura 3-11 – Variação na taxa de adsorção do azul de metileno.....	40
Figura 3-12 – Gráfico do rendimento mássico – Fase sólida e líquida	42
Figura 3-13 – Variação no teor de germinação das amostras.....	45
Figura 3-14 – Variação no crescimento dos caules e raízes das espécies germinadas	46
Figura 3-15 – Fase aquosa dos ensaios de carbonização hidrotérmica	47
Figura 3-16 – Taxa de remoção da CE nas fases aquosas dos ensaios de HTC.....	48
Figura 3-17 – Variação na concentração de fenólicos totais nas fases aquosas	50
Figura 3-18 – Variação no teor de CQO (%)	52
Figura 3-19 – Gráfico da variação do teor de sólidos nas fases aquosas	55
Figura 3-20 – Comparação entre as amostras de SST.....	56
Figura 3-21 – Amostras utilizadas no ensaio de turvação.....	57
Figura 3-22 – Variação no teor de turvação	57
Figura 3-23 – Gráfico com a composição mineral das cinzas proveniente da fase aquosa dos ensaios de HTC	59
Figura 3-24 – Comportamento da composição mineral nos ensaios com Bagaço de azeitona ...	59

Índice de Tabelas

Tabela 1-1 – Faixa de consumo de água e geração de água residual por método de extração.....	4
Tabela 1-2- VMR e VMA da água destinada, e VLE da água residual.	6
Tabela 1-3 – Exemplos internacionais de práticas de valorização de subprodutos e resíduos da fileira de azeite	8
Tabela 2-1 – Descrição das condições dos ensaios de carbonização hidrotérmica realizados....	17
Tabela 2-2 – Descrição das condições dos ensaios de carbonização tradicional realizados	19
Tabela 3-1 – Caracterização da água-ruça	28
Tabela 3-2 – Caracterização das Biomassas.....	29
Tabela 3-3 – Propriedades típicas de diferentes combustíveis sólidos. Adaptação de (Tumuluru, Sokhansanj, Wright, Boardman, & Yancey, 2011).....	30
Tabela 3-4 – Teor de humidade e cinza dos carvões.....	32
Tabela 3-5 – Análise elementar.....	34
Tabela 3-6 – Poder Calorífico Superior (PCS).....	36
Tabela 3-7 – Capacidade de retenção de água	38
Tabela 3-8 - Adsorção	39
Tabela 3-9 – Rendimento mássico carvão.....	41
Tabela 3-10 – Rendimento mássico fase aquosa.....	41
Tabela 3-11 – Caracterização das soluções utilizadas no ensaio de Germinação	44
Tabela 3-12 – Média de crescimento das mudas germinadas	45
Tabela 3-13 – pH e Cond. Elétrica das fases aquosas	48
Tabela 3-14 – Concentração de fenólicos totais nas fases aquosas.....	50
Tabela 3-15 – CQO das fases aquosas dos ensaios de HTC	52
Tabela 3-16 – Sólidos totais, voláteis e fixos das fases aquosas de HTC	54
Tabela 3-17 – Sólidos suspensos totais	56
Tabela 3-18 – Turvação da água	57
Tabela 3-19 – Composição mineral das cinzas extraídas das fases aquosas de HTC	58

Lista de abreviaturas

Siglas e símbolos

AR – água-ruça

Ar – areia

Bg – bagaço

CA – carvão ativado

CQO – Carência Química de Oxigênio

CT – Carbonização tradicional

EN – Norma Europeia

HI – Hanna Instruments

HTC – *Hydrothermal carbonization*

Lg – Biomassa residual florestal (Lignocelulósica)

PCS – Poder Calorífico Superior

SF – Sólidos Fixos

SIAZ - Sistema de Informação do Azeite e Azeitona de Mesa

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

UE – União Europeia

Unidades de medida

% m/m – percentagem mássica

μm – micrómetro

μS/cm – microsiemens por centímetro

°C – grau Celsius

bs – base seca

g/kg – grama por quilograma

kg/m³ – quilograma por metro cúbico

L/kg – litro por quilograma

mg/L – miligrama por litro

min – minutos

MJ/kg – Megajoule por quilograma

MPa – Megapascal

nm - nanómetro

rpm – rotações por minuto

1 Introdução

1.1. Produção de azeite em Portugal

A União Europeia (UE) é a maior consumidora, produtora e exportadora de azeite de oliva a nível mundial, comprovando a importância desta cultura no setor agroindustrial nos países mediterrâneos, onde estão localizadas as maiores áreas superficiais dedicadas ao cultivo da oliveira. Portugal, que representa cerca de 5% da produção na UE, está em crescente evolução nos últimos anos, com um aumento de mais 140% nos últimos 6 anos, totalizando em 126.433 toneladas de azeite extraído na campanha 2019-2020, segundo Inquérito anual aos lagares de azeite do Sistema de Informação do Azeite e Azeitona de Mesa (SIAZ, 2020).

Lagares e Azeite Extraído nas últimas 6 campanhas													
Região*	Lagares						Azeite extraído						
	Campanha						Campanha						Variação 2019-20/ /2018-19
	2014-2015	2015-2016	2016-2017	2017-2018	2018-2019	2019-2020	2014-2015	2015-2016	2016-2017	2017-2018	2018-2019	2019-2020	
Norte	58	64	57	54	38	38	10 774 311	11 480 011	9 582 419	13 517 002	10 026 487	7 383 304	-26,4
Centro	39	34	34	23	22	18	2 737 868	5 390 404	2 427 918	5 098 764	2 626 786	2 772 106	5,5
Lisboa e Vale do Tejo	16	10	12	8	9	8	2 070 685	3 778 849	2 952 608	6 160 015	3 597 569	5 016 797	39,4
Alentejo	51	48	51	49	46	50	35 358 351	68 053 316	46 663 809	93 533 955	67 445 439	110 907 349	64,4
Algarve	4	4	4	3	3	3	249 032	641 434	243 035	1 094 974	133 325	353 507	165,1
Portugal	168	160	158	137	118	117	51 190 247	89 344 014	61 869 789	119 404 710	83 829 606	126 433 063	50,8

* Região sob jurisdição de cada Direção Regional de Agricultura e Pescas.

Figura 1-1 – Lagares e azeite extraído nas últimas 6 campanhas. Fonte: <http://www.gpp.pt/index.php/estatisticas-e-analises/siaz-campanha-2019-2020-azeite>

O processamento do azeite de oliva, em geral, consiste em três etapas operacionais: esmagamento da azeitona – onde as frutas são esmagadas para quebrar as células e liberar o óleo; malaxação – onde a pasta resultante do esmagamento é lentamente misturada para aumentar a produção de óleo, e; separação do óleo – onde o óleo é extraído/separado dos resíduos restantes. Atualmente existem três sistemas comerciais de extração de azeite de oliva disponíveis no mercado, diferindo em dois aspectos principais; na força física utilizada para recuperar o óleo (prensa ou centrífuga) e; na quantidade de água (se) adicionada à pasta durante a extração de óleo (Klen & Vodopivec, 2012).

Os sistemas de extração podem ser divididos em duas categorias: sistemas tradicionais de prensas e sistemas de centrifugação contínuos, de duas ou três fases. Conforme esquema abaixo, todos estes sistemas possuem etapas em comum, sendo apenas na fase de separação que os sistemas de extração diferem entre si (Esteves P. M., 2020)

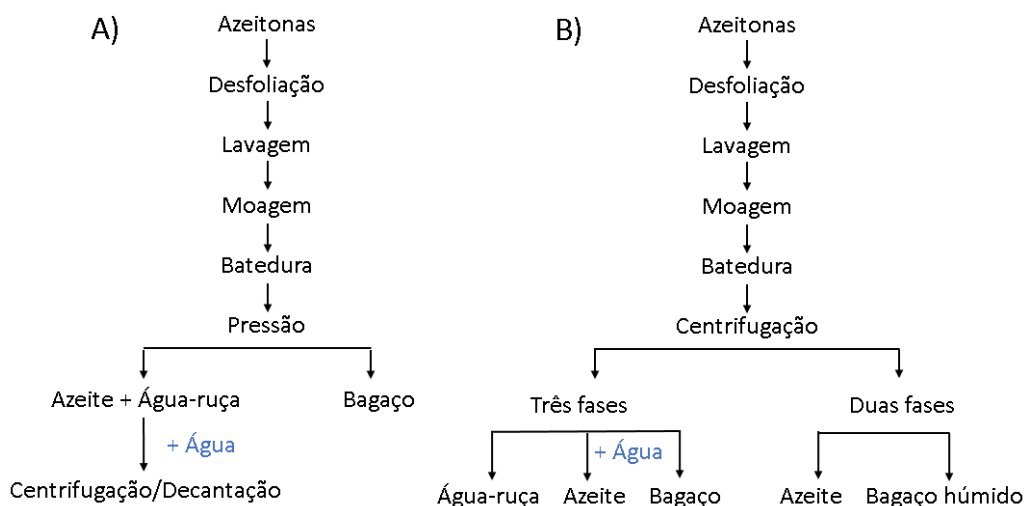


Figura 1-2 – Processos de extração de azeite. A) Sistema tradicional de prensas; B) Sistemas de extração contínuos.

Em relação a Portugal, é possível observar no gráfico abaixo a evolução do sistema de extração no decorrer dos anos, e a fixação do método bifásico como o mais utilizado no país, sendo aplicado por cerca de 54% dos lagares existentes e representando aproximadamente 90% da produção no ano de 2018.

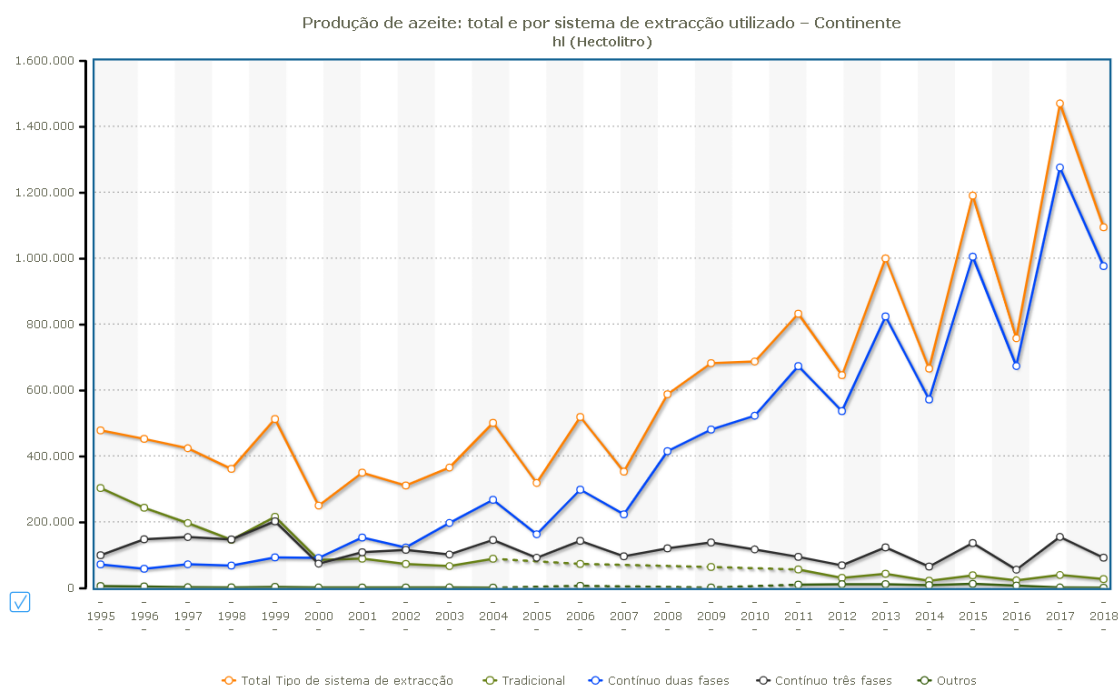


Figura 1-3 – Fonte de dados: INE – Inquérito anual à produção de azeite. Fonte: (PORDATA, 2019). Última atualização: 2019-07-02.

Ainda conforme dados dos (SIAZ, 2020), em Portugal, o rendimento médio (quantidade de azeite extraído / quantidade de azeitona laborada) é de aproximadamente 15%, ou seja, uma grande quantidade de resíduos e subprodutos são gerados ao longo do processo produtivo. A

eficiência no processo e a quantidade de efluentes gerados vai depender do método de extração utilizado.

Em estudo realizado por (Klen & Vodopivec, 2012), foi feita a comparação entre os três sistemas de extração de azeite, e nele verificou-se que todos tiveram resultados comparáveis em relação ao azeite obtido (cerca de 0,2 l/kg de azeitona), entretanto as quantidades de resíduos produzidas variaram. A prensa e a centrífuga contínua de três fases produziram dois subprodutos (água-ruça e bagaço) que exigem adição de água, enquanto que a centrífuga de duas fases produziu apenas um, o bagaço de alta humidade (200 g/kg), dispensando a adição de água devido a melhor eficiência da centrifugação. Portanto, uma centrífuga trifásica contínua mostrou-se a mais problemática em relação a carga poluente, produzindo a maior quantidade de resíduos por kg de azeitona (~ 0,9 L de água-ruça e ~0,5 kg de bagaço), seguido da prensa tradicional (~0,7 L de água-ruça e ~0,4 kg de bagaço) e centrífuga bifásica (~0,9 kg de bagaço).

Extraction system	Mass balance data (per fruits FW) ^d			
	Paste (kg/kg)	Pomace (kg/kg)	Wastewater (L/kg)	Oil (L/kg)
Traditional press ^a	1.35 ± 0.24αβ (230 g/kg) ^e	0.42 ± 0.08β (400 g/kg)	0.74 ± 0.12α (110 g/kg)	0.20 ± 0.01α
Continuous two-phase centrifuge ^b	1.12 ± 0.19β (250 g/kg)	0.89 ± 0.11α (200 g/kg)	—	0.20 ± 0.02α
Continuous three-phase centrifuge ^c	1.65 ± 0.21α (180 g/kg)	0.51 ± 0.09β (500 g/kg)	0.95 ± 0.15α (95 g/kg)	0.20 ± 0.01α
P value ^f	>0.05	<0.01	>0.05	>0.05

^a Total amount of water used: 0.3 L/kg of processed olives (washing water: 0.1 L/kg + water for paste dilution.: 0.2 L/kg).

^b Total amount of water used: 0.1 L/kg of processed olives (washing water: 0.1 L/kg).

^c Total amount of water used: 0.6 L/kg of processed olives (washing water: 0.1 L/kg + water for paste dilution.: 0.5 L/kg).

^d Expressed as kg or L/kg of fruits fresh weight (FW).

^e Dry matter content (g/kg).

^f Values in the same row marked by the same letter (α, β, γ, ...) are not significantly different; confidential level – 95%; P values <0.05 significant; P < 0.01 very significant; P > 0.05 insignificant.

Figura 1-4 – Dados aproximados de balanço de massa e características da matéria seca dos diferentes sistemas de extração. Fonte: (Klen & Vodopivec, 2012)

Outro estudo que serve de comparativo ao rendimento na produção do azeite foi o implementado por (Figueiredo, Marques, Castanheira, Kulay, & Freire, 2014). Este implementou Subum modelo de ciclo de vida para o azeite produzido em Portugal, incluindo um inventário de cultivo da azeitona, dois processos alternativos de extração de azeite (trifásica e bifásica) e produção do óleo de bagaço da azeitona (secagem e extração). No esquema apresentado, é possível verificar novamente o rendimento de 15,2% na produção do azeite, e a quantidade de resíduos e subprodutos gerados no sistema de extração trifásico e bifásico.

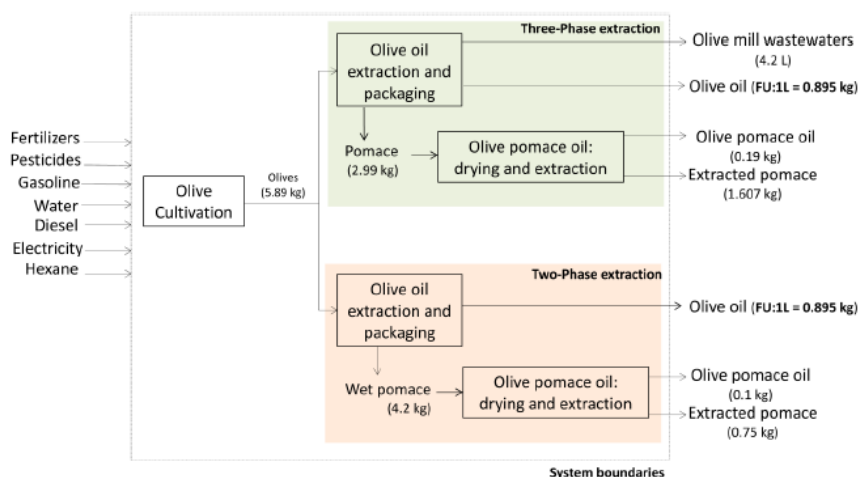


Figura 1-5 – Limites do sistema para a produção do azeite em dois processos de extração. Fonte: (Figueiredo, Marques, Castanheira, Kulay, & Freire, 2014).

O bagaço da azeitona é o principal subproduto sólido da extração do azeite, que totaliza 35 a 40% do peso total da azeitona processada. Este bioresíduo é formado por caroço, polpa, pele e quantidades variáveis de água, dependendo do sistema de extração utilizado para a recuperação do azeite. O sistema bifásico resulta em um bagaço com maior teor de humidade (50-70%) do que o trifásico (40-54%) ou o de prensa tradicional (22-25%) (Gullón, et al., 2020).

No sistema bifásico, o subproduto obtido após a extração do azeite de bagaço da azeitona é conhecido na Espanha como “orujillo”. O “orujillo” contém aproximadamente 8-12% de humidade e seu poder calorífico é de aproximadamente 17-19 MJ/kg, portanto, constituindo um recurso promissor de biomassa que pode ser usado como matéria-prima para produtos energéticos e químicos. Atualmente, esse tipo de resíduo é empregado principalmente para gerar energia por meio da combustão. Na maioria das vezes isso é feito diretamente nas áreas de produção, de forma descentralizada e com pequenas instalações e tecnologias obsoletas (Caballero, et al., 2020).

Em relação ao consumo de água no processo de extração, e a consequente geração de água residual, estes variam bastante conforme o método utilizado. Em estudo realizado por (Khdaif, et al., 2019), após pesquisa de campo em todos os lagares de azeite na Jordânia, foram selecionado quinze para análise de suas características. Dentre elas, verificou-se o consumo de água e a produção de água residual para cada método de extração, que é apresentado na tabela abaixo.

Taxa de consumo de água e geração de água residual (L/ton. de azeitona processada)		
Método de extração	Taxa de consumo de água	Taxa de geração de água residual
Tradicional	320-400	450-600
Bifásico	250-350	330-400
Trifásico	750-980	965-1190

Tabela 1-1 – Faixa de consumo de água e geração de água residual por método de extração

Conforme se observa, o método trifásico consome o dobro de quantidade de água usada pelos demais métodos. Isto consequentemente aumenta a geração de água residual, porém reduz a concentração de diversos componentes existentes na água-ruça.

A água residual do processo de extração do azeite de oliva (água-ruça) é um resíduo que contém tecidos moles da azeitona e da água utilizada nas diversas etapas do processo. Além de água, a água-ruça pode apresentar algumas diferenças em relação à sua composição, mas, em geral, é composta por uma alta concentração de compostos orgânicos como carboidratos, proteínas, ácidos graxos, carotenoides, tocopherols e fenólicos. É notável que este resíduo apresente um alto teor de fenólicos (até 53% dos fenólicos presentes na fruta) devido à alta solubilidade desses compostos na água (Gullón, et al., 2020).

Muitos estudos descrevem a água-ruça como um poluente significativo para os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. O descarte direto desta em sistemas aquáticos próximos, ou espalhando-se em terras aráveis levaram à poluição do solo, contaminação da superfície e das águas subterrâneas, incômodos de odor e inibição da vida aquática e da vegetação (El-Bassi, et al., 2021).

A demanda biológica de oxigênio (DBO) da água-ruça pode atingir valores de até 70.000 ppm (70.000 mg/l), e a demanda química de oxigênio (DQO) pode chegar a cerca de 200.000 ppm (200.000 mg/l). Portanto, um metro cúbico deste efluente é considerado equivalente a 100-200 metros cúbicos de esgoto doméstico, um número extremamente alto para o tratamento de efluentes (Atallah, et al., 2019).

Existem várias maneiras de tratar a água-ruça, como a filtração através de membranas, como fertilizante, em processo de recuperação de antioxidantes e enzimas, pelo agente Fenton, ou adicionando bactérias para melhorar sua degradação. No entanto, cada uma dessas técnicas tem suas próprias desvantagens em relação à toxicidade, baixa recuperação, e alto custo de capital (Atallah, et al., 2019), além da grande diluição exigida por muitos destes tratamentos.

Em estudo realizado por (Batuecas, et al., 2019), foi feita a comparação em termos de impactos ambientais através da análise de ciclo de vida da produção de azeite entre o cenário 1 (com a digestão anaeróbica dos resíduos gerados e com a produção de energia a partir de biogás) e o cenário 2 (com a liberação direta dos resíduos em solo sem qualquer tratamento). Verificou-se que, conforme mencionado por outros autores, a prática comum de liberação dos resíduos da produção de azeite no solo representa um risco ambiental devido à alteração das propriedades químicas do solo e à contaminação dos aquíferos, causando impactos mais severos nas mudanças climáticas, acidificação, eutrofização do solo, esgotamento dos recursos hídricos e demanda cumulativa de energia. Além desta conclusão, o estudo observou a redução de mais de 60% na demanda energética acumulada no cenário 1 em relação ao cenário 2 com a recuperação do biogás através da digestão anaeróbica, reforçando a ideia de que o fechamento do ciclo valorizando o

resíduo de azeite por meio da recuperação de energia contribui significativamente para a redução dos impactos ambientais da produção global.

Apesar de muitos estudos comprovarem o impacto ambiental negativo do descarte da água-ruça no solo, esta é justamente uma das soluções possíveis sugerida pelo (Despacho conjunto n.º 262/2000), como “uma opção susceptível de trazer benefícios ao nível agrícola”.

Para efeitos de aplicação em solos agrícolas, e considerando ainda que o (Decreto-Lei n.º 236/98, 1998) prevê a obrigatoriedade de licenciamento das operações de rega de solos agrícolas com águas residuais, foram determinadas no Despacho algumas condicionantes, além da licença emitida pela Direcção Regional do Ambiente (DRA), como um pré-tratamento através da correção do pH, e a utilização não excedente de 80 m³/ha/ano de água-ruça na rega.

Ainda em se tratando da legislação pertinente, o (Decreto-Lei n.º 236/98) estabelece, além de outras competências, os critérios e normas de qualidade das águas de rega, assim como as normas de descarga de águas residuais, as duas opções cabíveis para o descarte da água-ruça. Dentre os parâmetros estabelecidos, foram seleccionados alguns pontos importantes para verificar os valores máximos recomendáveis (VMR), aceitáveis (VMA) e limites de emissão (VLE) da água destinada a rega e água residual.

Parâmetros	Expressão dos resultados	Rega DL 236/98		DL 236/98 VLE Água Residual
		VMR	VMA	
Azoto total	mg/l	-	-	15
Fenóis (C ₆ H ₅ OH)	mg/l	-	-	0,5
SST	mg/l	60	-	60
pH	Escala de Sorensen	6,5-8,4	4,5-9,0	6,0-9,0
CBO	mg/l	-	-	40
CQO	mg/l	-	-	150
Cheiro	-	-	-	Não detectável na diluição 1:20
Cor	-	-	-	Não visível na diluição 1:20
Óleos e gorduras	mg/l	-	-	15

Tabela 1-2- VMR e VMA da água destinada, e VLE da água residual.

Outra normativa bem atual e que vai de encontro com o objetivo deste trabalho é a (Diretiva (UE) 2018/851) relativa aos resíduos. Esta, enfatiza que os resíduos devem ser revalorizados gerando matérias-primas secundárias e evitando a extração de recursos naturais de materiais virgens. De acordo com esta hierarquia europeia de tratamento de resíduos, ela não pode ser queimada como primeira opção, e o conceito de economia circular tem de ser aplicado a todos os resíduos tanto quanto possível. Levando-se em conta as características dos resíduos sólidos produzidos na extração do azeite, os processos termoquímicos são muito apropriados para revalorizá-los.

Uma forma de valorizar estes resíduos é através da captura e armazenamento geológico de CO₂ como opção de mitigação da dependência de combustíveis fósseis para o fornecimento de

energia e consequente mudanças climáticas. Das diferentes abordagens disponíveis para captura de CO₂, a adsorção com sólidos tem sido apontada como uma das estratégias mais promissoras devido ao baixo custo de síntese e às baixas penalidades energéticas que essas tecnologias apresentam ao comparar com outros processos (González & Manyà, 2020).

Outra proposta para recuperar esses resíduos, e ainda de forma integrada, foi a sugerida por (El-Bassi, et al., 2021). O estudo consiste na recuperação de nutrientes contidos na água-ruça e no bagaço, através da pirólise deste com impregnação da água-ruça. Como resultado, foram obtidos biocarvões com conteúdo relativamente alto de carbono fixo, fósforo, potássio e cálcio. Os biocarvões, quando aplicados no solo, produziram efeitos positivos no crescimento de mudas de tomate, podendo ser considerado como um fertilizante orgânico promissor e ecológico para o crescimento de várias culturas de alto valor agregado. Desta forma, a reciclagem desses materiais poderia servir tanto como um sistema de tratamento para resíduos problemáticos, como constituir um material útil para o setor agrícola (El-Bassi, et al., 2021).

Considerando a toxicidade proveniente dos compostos fenólicos presentes na água-ruça, e a consequente dificuldade no tratamento das mesmas, o estudo realizado por (Papazi, Karamanli, & Kotzabasis, 2019) propõe investigar a capacidade da microalga *Scenedesmus obliquus*, bem como a microflora da água-ruça, em biodegradar os compostos fenólicos acumulados. Como resultado, verificou-se que, em condições adequadas, a própria microflora da água-ruça pode desintoxicar a água-ruça e produzir ainda hidrogênio molecular, o que pode ser importante na implementação de uma produção de energia sustentável, especialmente quando produzido a partir de fontes de energia renovável e processos exigentes de baixa energia, como os apresentados neste artigo.

Os resultados dessa contribuição dão pela primeira vez a perspectiva de utilização de um método de desintoxicação da água-ruça no local de produção, com a produção simultânea de altas quantidades de H₂ que também poderia ser usado diretamente como uma fonte de energia (Papazi, Karamanli, & Kotzabasis, 2019).

Baseado ainda na alta carga de poluente presente na água-ruça, uma aplicação interessante é proposta por (de la Casa et al., 2009). O autor trata do aproveitamento das águas residuais provenientes de sistema bifásico como água de mistura para a fabricação de tijolos. O estudo mostra que a acidez e a matéria orgânica do efluente não apresentam problemas durante os experimentos de secagem e queima, bem como as propriedades tecnológicas não foram afetadas pelo uso das águas residuais.

Dentre as soluções existentes de valorização dos resíduos provenientes da produção do azeite, vale citar o Projeto BioCombus em Portugal. Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento e implementação de uma linha de produção de biomassa que envolve um sistema integrado de tratamento e valorização dos resíduos e efluentes dos sectores oléícola e da cortiça. Este processo está registrado pela Universidade de Trás-os-Montes e alto Douro como

patente nacional PT 103 470 (concedida) e como patente Europeia EP 07398008.9 (patent pending).

Como exemplo de soluções adotadas internacionalmente, o “Relatório de boas práticas de utilização eficiente de recursos e valorização de resíduos e subprodutos” elaborado pelo projeto Alentejo Circular para promoção da economia circular nas explorações agrícolas e agroindustriais do Alentejo no ano de 2017, apresenta algumas empresas Espanholas e suas respectivas práticas, conforme tabela abaixo.

Exemplos internacionais de práticas de valorização de subprodutos e resíduos da fileira de azeite		
Empresa	Resíduo	Solução
Aceitera del Gaudalquivir (Grupo ACERSUR)	Bagaço de oliva	Secar o bagaço, extrair o azeite (óleo sobranço) e produzir energia por cogeração
NEOELECTRA	Poda olival	Produção de energia elétrica por cogeração
OLEOESTEPA S.C.A.	Poda olival, bagaço e outros compostos orgânicos	Compostagem e valorização de subprodutos dos olivais, lagares e estrumes de origem animal como fertilizantes orgânicos para aplicação no olival
Oleícola EL TEJAR	Poda olival e bagaço húmido	Azeite lampante, ração animal, fertilizante orgânico e energia elétrica
VALORIZA (central Pata de Mulo)	Bagaço húmido	Secar o bagaço, extrair o azeite de terceira qualidade e o caroço. Venda de energia elétrica (cogeração)
VALORIZA SAN MIGUEL ARCANGEL, S.A.	Bagaço húmido	Extração de azeite e secagem de bagaço húmido, utilizando gases de escape da turbina da empresa ao lado (dedicada à cogeração de energia)
ENCE S.A.	Bagaço extratado e seco	Obtenção de energia elétrica

Tabela 1-3 – Exemplos internacionais de práticas de valorização de subprodutos e resíduos da fileira de azeite

1.2. Carbonização como tecnologia termoquímica para melhoramento das propriedades combustíveis de biomassa e resíduo

A energia da biomassa, derivada da fotossíntese e armazenamento como energia química, apresenta diversas vantagens ambientais, como reserva abundante, renovabilidade e neutralidade de carbono. Nos últimos anos, à medida que o consumo de energia e a emissão de gases de efeito estufa aumentaram, o uso de biomassa tem atraído muito mais atenção. Não é apenas vital para o futuro fornecimento de energia, mas também pode ajudar a reduzir a emissão de gases tóxico (Yang, et al., 2019). Entretanto a utilização de biomassa como fonte de combustível é limitada por algumas propriedades físicas e químicas desvantajosas, como baixo valor de aquecimento, baixa densidade energética, alto teor de humidade, alta razão O/C e biodegradabilidade. Para isto, os tratamentos térmicos secos ou húmidos de baixa temperatura são capazes de melhorar essas propriedades da biomassa bruta (Babinszki, et al., 2020).

Geralmente, existem três métodos principais para a conversão da energia de biomassa em produtos de alto valor, nomeadamente, métodos físico-químicos, bioquímicos e termoquímicos. Ao contrário dos métodos físico-químicos e bioquímicos, as conversões termoquímicas não requerem purificação extra e procedimentos de reação demorados. Portanto, atualmente as conversões termoquímicas de biomassa são consideradas métodos promissores para o uso da energia de biomassa (Yang, et al., 2019).

Na conversão termoquímica, a torrefação, pirólise, combustão e gaseificação são os processos mais comuns para converter biomassa em biocombustíveis. O objetivo principal do processo de conversão termoquímica é reduzir os subprodutos indesejados através da otimização dos parâmetros do processo.

A combustão, ou também chamada de torrefação, é um processo termoquímico que envolve o aquecimento da biomassa a uma temperatura na faixa de 200-300°C em ambiente inerte ou reduzido de oxigênio, dentro de um intervalo desejado entre 15 e 60 minutos normalmente. Neste processo são produzidos biocarvão, líquidos condensados e gases não condensados. A tenacidade e a estrutura fibrosa da biomassa são destruídas sob reações carboxing e desidratação para remover o conteúdo de oxigênio e água da matéria-prima. Assim, a densidade energética da biomassa carbonizada aumenta à medida que o processo prossegue, sendo utilizado como matéria-prima para produzir calor e energia. Na torrefação, o aumento do tempo de residência contribui para a redução do teor de hidrogênio e oxigênio na biomassa em comparação com o carbono, levando a uma redução do teor de matéria volátil na biomassa. Além disso, a torrefação tem sido amplamente relatada como um processo promissor de pré-tratamento térmico para a produção de biocarvão, que converte a biomassa de baixa qualidade em alta densidade energética e menor umidade (Ong, et al., 2020).

A carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo térmico húmido realizado na presença de água subcrítica a uma elevada temperatura (180 - 300°C) e pressão (acima de 1Mpa). A presença líquida é vantajosa, pois promove a decomposição térmica por hidrólise e diminui a quantidade de sais minerais na biomassa. Portanto, um produto sólido com menor teor de cinzas e consequente aprimoramento das propriedades combustíveis é formado. O HTC resulta então em um produto sólido com rendimento de massa semelhante, conteúdo energético e maior poder calorífico em temperaturas mais baixas que a torrefação (Babinszki, et al., 2020).

Além disso, o processo de produção destes carvões possui baixo consumo de energia em comparação com a pirólise lenta, o que justifica seu preço de mercado relativamente baixo em comparação com os biocarvões. Diversos estudos foram feitos a fim de apresentarem suas aplicações, como bioadubos, na remoção de poluentes após sua ativação, síntese de eletrodos em supercapacitores e baterias, entre outros (Azzaz, et al., 2020).

Matérias-primas com alto teor de humidade produzem baixas quantidades de material sólido após a secagem, o que as torna fontes insuficientes para a pirólise. Portanto, uma maior variedade

de matérias-primas poderia ser considerada para o processamento em biocarvão, uma vez que a secagem da matéria-prima não é necessária para o HTC (González & Manyà, 2020).

Os tratamentos térmicos a seco e húmido apresentam algumas vantagens e desvantagens, dependendo da configuração tecnológica aplicada. Ambos os métodos produzem um combustível de biomassa sólida mais homogêneo com densidade de energia mais alta, durabilidade aprimorada e propriedades higroscópicas diminuídas. Em relação à composição elementar, ambos os tipos de tratamentos reduzem as relações H/C e O/C da biomassa por carbonização. HTC é especialmente favorável se a biomassa contiver grande quantidade de umidade, pois nenhum processo de secagem é necessário. O carvão vegetal produzido pelo HTC contém menos cinzas, o que é vantajoso para algumas aplicações. Além disso, para atingir o mesmo rendimento de carvão, é necessária temperatura mais baixa no caso do HTC em relação à torrefação. Porém, o projeto do reator de alta pressão e operação contínua ainda apresentando alguns problemas a serem resolvidos para a conversão hidrotérmica em maior escala, enquanto a torrefação é uma tecnologia mais simples e madura (Babinszki, et al., 2020).

A principal vantagem do HTC está no meio de reação: a presença de água comprimida quente fora e especialmente dentro da estrutura de biomassa leva a uma maior transferência de calor e massa, aumentando a homogeneidade da temperatura e tornando a temperatura de reação bem abaixo das típicas de pirólise industrial, na maioria das vezes na faixa de 400-600°C. Além disso, propriedades da água como densidade, constante dielétrica e produto iônico mudam drasticamente em relação às condições ambientais quando o ponto crítico é abordado. Essas mudanças nas propriedades da água fazem com que a água subcrítica atue como solvente em direção a moléculas orgânicas, já que a potência de solvação da água a 300°C é aproximadamente semelhante a da acetona a 25°C. A melhoria da solubilidade dos hidrocarbonetos na água aumenta ainda mais seu contato com íons H, acelerando as reações de hidrólise. Assim, a água atua como solvente com propriedades em mudança e, portanto, as condições do processo podem ser definidas para favorecer a seletividade de reação em relação aos produtos desejados (Miliotti, et al., 2020).

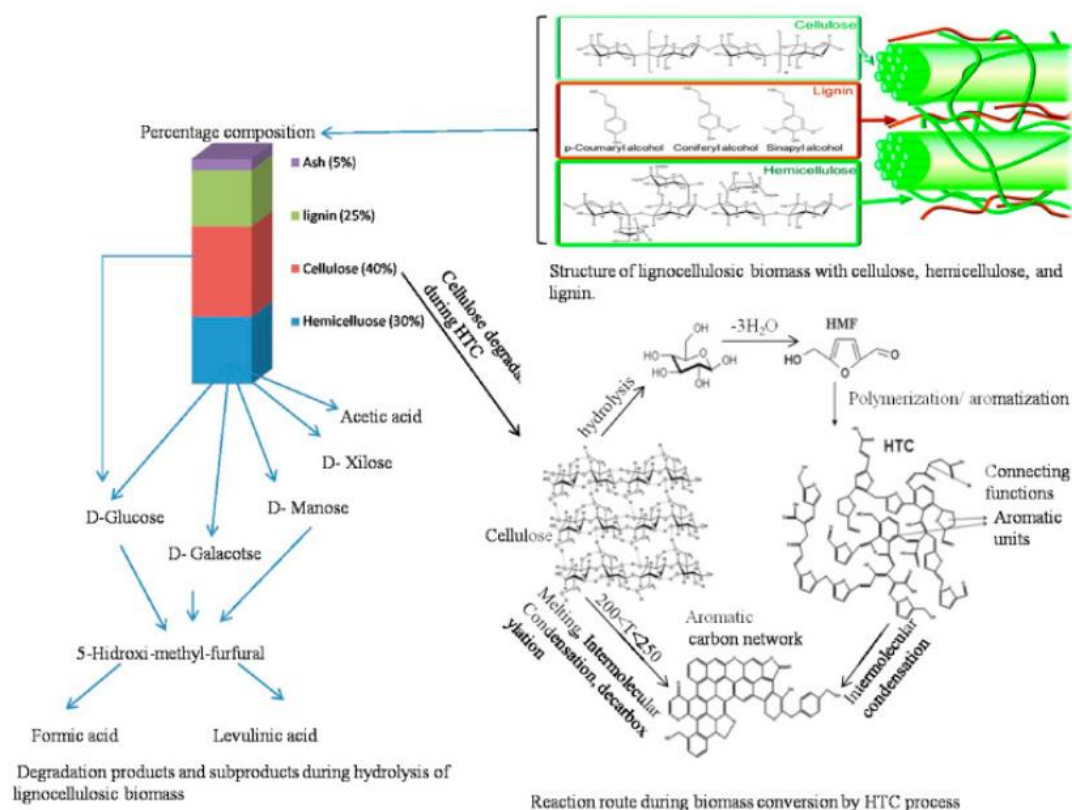


Figura 1-6 – Estrutura da biomassa, mostrando lignina, celulose e hemicelulose e suas rotas de conversão durante o HTC. Fonte: Sharma, 2020

1.3. Exemplos de aplicação da carbonização hidrotérmica

1.3.1. Biorrefinaria INGELIA

Empresa situada em Valência (Espanha) com objetivo de desenvolver projetos sustentáveis, baseado no aproveitamento de recursos locais através da carbonização hidrotérmica de biomassa. Desde 2010 a empresa opera uma das primeiras plantas industriais do mundo a aplicar a tecnologia HTC.

Em 2010 finalizou a instalação da primeira planta industrial com capacidade para processar 6.000 toneladas de bioresíduos por ano. Em 2015 instalou seu segundo reator HTC, passando a operar 14.000 toneladas por ano.

Segundo dados da empresa, a planta possui o seguinte desempenho:

- É capaz de tratar diferentes tipos de biomassas, em todos os tipos de humidade (30 - 90% de humidade);
- A planta é auto-suficiente em água e tem baixo consumo de energia;
- Recupera o calor dos tubos de saída para pré-aquecer a mistura de entrada, otimizando o balanço energético;

- Extrai os óleos contidos na biomassa, para serem utilizados como bioquímicos e também evita sua presença em efluente do processo, permitindo sua utilização na irrigação;
- Operação simples, com baixos níveis de ruídos e odores, e sem emissões na área de processo.

Como principal produto do processo, o biocarvão é homogêneo e possui um poder calorífico em torno de 24 MJ/kg, com um teor de carbono entre 54% e 62%, sendo utilizado na agricultura e energia. Além deste, a fase líquida produzida durante o processo é utilizada como fertilizante.



Figura 1-7 – Biorrefinaria INGELIA. (ingelia.com, s.d.)

1.3.2. TerraNova® energy

A TerraNova energy, empresa alemã localizada em Düsseldorf, dispõe da tecnologia TerraNova Ultra, baseada na carbonização hidrotérmica, onde realiza a carbonização do lodo de esgoto e faz ainda a recuperação de fósforo. O primeiro sistema desta tecnologia em grande escala está em operação contínua em Jining na China.

A carbonização ocorre a uma temperatura de aproximadamente 200°C e pressão de 20 a 35 bar na ausência de oxigênio e adição de um catalisador. Segundo dados da empresa, o processo oferece vantagens de custo ao operador da planta em termos de descarte, garante a eliminação de poluentes, promove a recuperação do fósforo, torna utilizável a energia contida no lodo de esgoto, e minimiza o número de transportes de lodo de esgoto.



Figura 1-8 – TerraNova® energy. (TerraNova-energy, s.d.)

1.3.3. HTCycle

A HTCycle, com sede em Relzow, Alemanha, se tornou a primeira empresa no mundo a apresentar uma planta de HTC em escala industrial em 2010. A empresa apresenta soluções para a gestão de resíduos através da produção de carbonos de alto desempenho a partir de lodo de esgoto e outros resíduos biogênicos húmidos por meio da carbonização hidrotérmica. Sua tecnologia recicla a água processada, limpa, tornando-a disponível para descarte direto e ambiente seguro.

Segundo a empresa, a tecnologia HTCycle é superior a todos os métodos convencionais de secagem de lodo de esgoto ou mono-incineração em termos de balanço energético e análise de ciclo de vida. O processo permite o descarte limpo e ambientalmente seguro de biomassa e resíduos mistos, produz biocarvão que serve como combustível, e recupera o fósforo, que pode ser usado em fertilizantes. Durante o processo de HTC, mais de 95% dos metais pesados são incorporados ao carvão, o que facilita sua remoção durante a fase líquida. Este carvão enriquecido pode então ser separado, ativado e reciclado na estação de tratamento de esgoto.

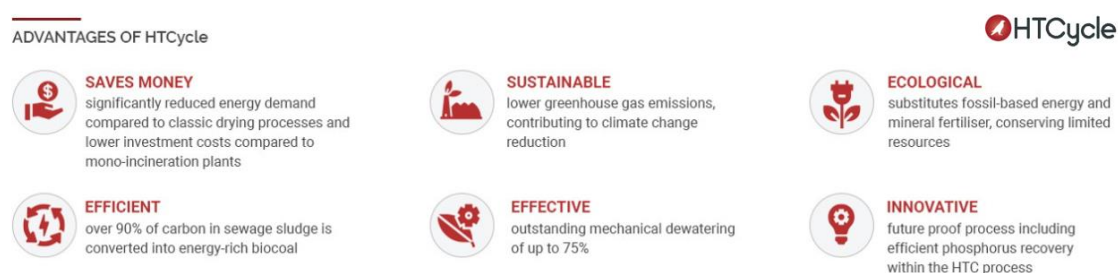


Figura 1-9 – Vantagens da HTCycle. (HTCycle, s.d.)

1.3.4. Antaco

A Antaco, empresa sediada no Reino Unido, possui como foco a transformação de resíduos orgânicos em biocombustíveis neutros em carbono através da carbonização hidrotérmica. De acordo com informações extraídas do site da empresa, o processo de carbonização hidrotérmica desta, utiliza resíduos orgânicos húmidos e secos misturados com água, aquece-os a 200°C a 25 bar de pressão, por 4 a 10 horas, para converter em biocarvão. Após a desidratação, pode ser usado como pó ou formado em briquetes ou pellets.

O processo possui as menores emissões de gases de efeito estufa (incluindo emissões de CO₂) de qualquer resíduo orgânico em processo de conversão de biocombustível e o único subproduto é água limpa (sem toxinas). O processo em si é eficiente em termos de energia, pois usa apenas cerca de 12 a 15% da energia produzida para gerar energia.

2 Materiais e Métodos

2.1. Carbonização Hidrotérmica

2.1.1. Matérias-Primas

Com o objetivo principal de tratar o efluente da extração do azeite de oliva, a matéria-prima indispensável para a carbonização hidrotérmica foi a água-ruça. Esta água foi disponibilizada pelo produtor Luis Coutinho, proprietário do lagar.

O lagar localizado na Herdade da Tapada da Tojeira, freguesia e concelho de Vila Velha de Ródão, com cerca de 400 m² de área, produz anualmente um volume que varia entre os 5.000L e os 10.000L de azeite. Em funcionamento desde os anos 50, utilizava o sistema trifásico para a extração do azeite, sendo alterado para o bifásico há 2 anos. Para o sistema atual, é utilizado o modelo compacto da Olimio 200, com uma taxa de extração de aproximadamente 200kg de azeitona por hora.



Figura 2-1 – Olival de onde foram retiradas as matérias-primas para os ensaios

Atualmente, devido a utilização do sistema bifásico, é gerado como subproduto o bagaço úmido, (mistura do bagaço com a água-ruça). De acordo com o proprietário, a troca do sistema de extração mostrou-se mais problemática. Como o sistema bifásico eliminava o bagaço seco e água-ruça separadamente, esta era encaminhada para lagoas de evaporação e o bagaço vendido, com a mistura dos subprodutos, o tratamento tornou-se mais complexo.

Apesar de atualmente estar em funcionamento o sistema bifásico, foi disponibilizado material proveniente do antigo sistema trifásico; o bagaço seco tal como saiu das prensas (Figura 2-2), e a água-ruça recolhida da lagoa de evaporação (local para onde era encaminhado o efluente após a extração). É importante cita que, como a lagoa é um local aberto, este é atingido por intempéries, o que pode ter alterado e diluído a amostra utilizada no estudo.



Figura 2-2 – Bagaço extraído das prensas utilizado nos ensaios



Figura 2-3 – Extração do azeite e eliminação da água-ruça

A água-ruça, neste trabalho, foi utilizada na carbonização hidrotérmica como meio líquido e reagente para este processo. Em alguns dos ensaios foi inserido unicamente a água-ruça no reator, a qual possui em sua composição uma pequena porção sólida incorporada derivada do processo de extração, conforme se observa na Figura 2-3. Em outros ensaios foram adicionadas diferentes matérias-primas sólidas, como resíduos de folha de oliveira, bagaço de oliveira, biomassa residual florestal, bagaço de azeitona carbonizado a 300°C, carvão ativado e areia, com o propósito de valorização e eficiência no tratamento. A proposta inicial era baseada somente na valorização de resíduos provenientes do lagar, entretanto, através dos resultados que estavam a aparecer, outras alternativas foram sendo avaliadas e os ensaios adaptados, afim de analisar maiores opções para o tratamento da água-ruça e melhores rendimentos nos biocarvões.

As folhas (“A” –Figura 2-4) e bagaço de oliveira (“B” –Figura 2-4) foram disponibilizados pelo mesmo fornecedor da água-ruça, onde não receberam qualquer tipo de pré-tratamento, sendo apenas secas a temperatura ambiente. O carvão proveniente do bagaço de azeitona foi obtido no ensaio de carbonização tradicional a 300°C neste estudo (“F” - Figura 2-4).

A biomassa residual florestal utilizada (“C” –Figura 2-4) é a de pellets da marca Gaporgal, com as seguintes características disponibilizadas pelo fornecedor:

- Poder calorífico: $\geq 16,5$ MJ/kg
- Humidade: $\leq 8\%$;
- Teor de cinzas: $\leq 6\%$;
- Densidade: ≥ 650 kg/m³;

- Diâmetro: 6 mm.

O carvão ativado utilizado foi o da marca Panreac Quimica SAU, com as seguintes características disponibilizadas pelo fornecedor:

- Código: 211238;
- Granulometria: 1,25 - 3,15 mm;
- Resíduo na ignição a 600°C: 6%.

E a areia utilizada (“E” - Figura 2-4) é proveniente da praia da Costa da Caparica. Para o ensaio, esta passou por crivo de 2 mm para remoção de impurezas, lavada em água e seca na estufa.

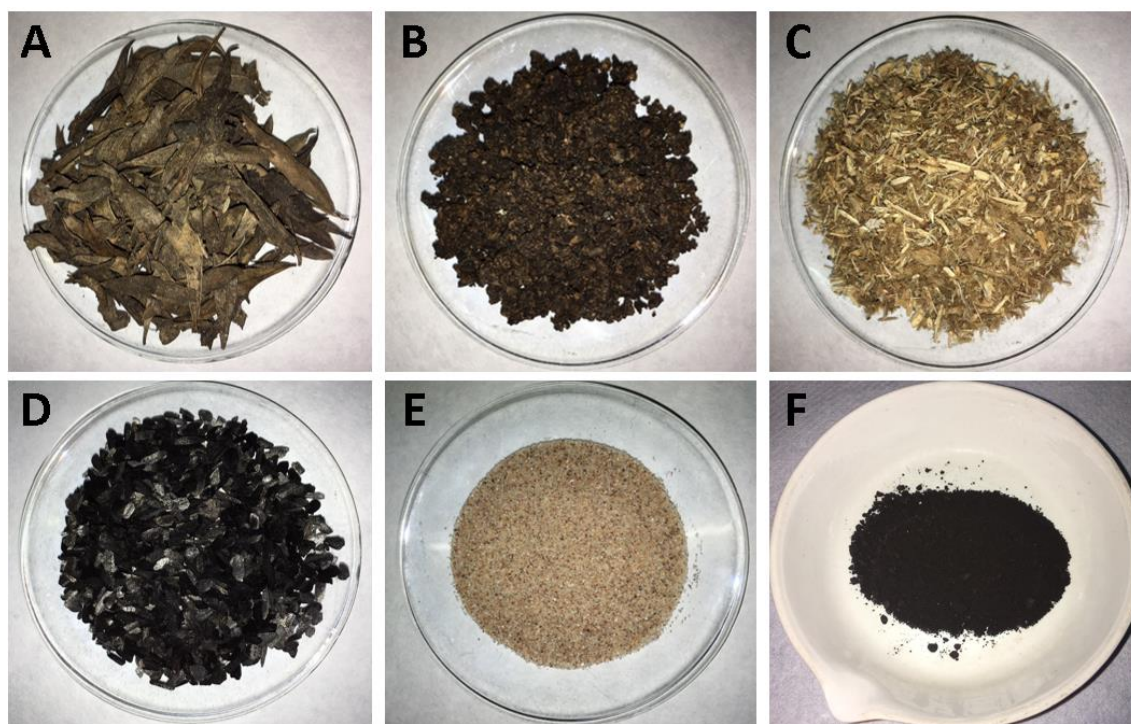


Figura 2-4 – Biomassas utilizadas no estudo

Com exceção do bagaço de azeitona carbonizado a 300°C e do carvão ativado, que foram triturados e crivados a 500 µm, todas as matérias-primas utilizadas nos ensaio de HTC foram incorporadas ao reator sem qualquer tipo de pré-tratamento ou moagem.

2.1.2. Ensaio de Carbonização Hidrotérmica (HTC)

Os ensaios de HTC foram conduzidos num reator de aço inoxidável de 1L (Parr Instruments) (Figura 2-5). Ao vaso do reator adicionou-se amostras previamente pesadas e a respectiva quantidade de água-ruça, conforme as condições e proporções que serão apresentadas na Tabela 2-1. Posteriormente, o reator foi fechado, foi aplicado o vácuo, programou-se o reator para temperatura de ensaio desejada, com a agitação fixada sempre em 80 rotações por minuto (rpm), e ligaram-se as resistências térmicas e a válvula de arrefecimento, de forma a iniciar o ensaio. A válvula de saída do gás permanecia sempre fechada, o que fazia com a pressão no interior do

reator aumentasse de acordo com o aumento da temperatura, e conforme a pressão produzida ao final do ensaio, este gás era coletado ou não.



Figura 2-5 – Reator Parr utilizado nos ensaios de HTC

Foram realizados 11 ensaios de carbonização hidrotérmica, onde as condições de agitação e tempo de residência permaneceram constantes, variando a biomassa adicionada, temperatura e razão sólido:líquido utilizada, conforme descrito na tabela abaixo.

Condições de ensaio							
Biomassa	Código	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Tempo de residência (min)	Massa de água-ruça (g)	Massa de amostra (g)	Razão sólido: líquido
-	HT200-AR	200	80	60	500	-	0:1
-	HT250-AR	250	80	60	500	-	0:1
Folha de Oliveira	HT200-FI	200	80	60	450	50	1:10
Bagaço de Oliveira	HT150-Bg	150	80	60	450	50	1:10
Bagaço de Oliveira	HT200-Bg	200	80	60	450	50	1:10
Bagaço de Oliveira	HT250-Bg	250	80	60	450	50	1:10
Biomassa Residual Florestal	HT200-Lg	200	80	60	450	50	1:10
Biomassa Residual Florestal	HT250-Lg	250	80	60	450	50	1:10
Bagaço de Oliveira CT a 300°C	HT250-CTBg	250	80	60	450	50	1:10
Carvão ativado	HT250-CA	250	80	60	495	5	1:100
Areia	HT250-Ar	250	80	60	450	50	1:10

Tabela 2-1 – Descrição das condições dos ensaios de carbonização hidrotérmica realizados

Conforme levantamento bibliográfico realizado acerca de ensaios de carbonização hidrotérmica da biomassa, foram adotadas na maioria dos ensaios a razão sólido:líquido de 1:10, com exceção do carvão ativado, que devido a sua maior eficiência, foi utilizada uma razão menor.

Para cada um dos ensaios foram criados códigos que facilitam a interpretação e leitura dos resultados obtidos, da seguinte maneira:

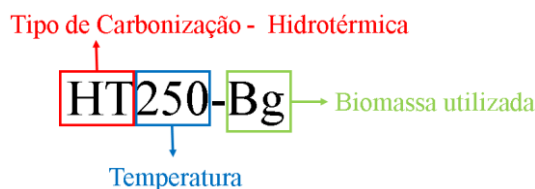


Figura 2-6 – Leitura dos códigos utilizados nos ensaios

Após iniciar o aquecimento do reator, o tempo de residência era contado a partir do momento que o mesmo atingisse a temperatura de ensaio desejada. Terminado o tempo de residência, o reator foi programado para a temperatura ambiente e a resistência térmica foi desligada. Próximo a temperatura ambiente as válvulas foram abertas para coletar ou liberar a pressão restante no reator, e assim que a pressão e temperatura ambiente fossem atingidas, o reator foi aberto e os produtos formados recolhidos. O hidrocarvão foi filtrado de forma a contabilizar este e o efluente líquido gerados. A fase aquosa foi pesada, verificada seu volume, reservada em frasco plástico e conservada a 4°C para posterior análise. O hidrocarvão passa por lavagem com água destilada, segue filtrando durante a noite, e no dia seguinte passa por estufa a 105°C para retirada da humidade, arrefecido em exsiccador e pesado de forma a determinar o rendimento. A água de lavagem é também reservada em frasco plástico e conservada a 4°C para posterior análise.

2.2. Carbonização Tradicional

2.2.1. Matérias-Primas

Com o intuito de servir como comparativo aos carvões produzidos no HTC, foram carbonizadas as matérias-primas que aparentemente tiveram melhores resultados na carbonização hidrotérmica, o bagaço de oliveira ("B" da Figura 2-4) e a biomassa residual florestal ("C" da Figura 2-4). Ambas as matérias-primas utilizadas nos ensaios foram as mesmas proveniente dos ensaios de HTC, sendo igualmente incorporadas ao reator sem nenhum tipo de pré-tratamento ou moagem.

2.2.2. Ensaios de Carbonização Tradicional

Os ensaios de carbonização tradicional foram realizados no cromatógrafo a gás Thermo Finnigan TRACE GC Ultra (Figura 2-7). As amostras eram pesadas, e colocadas sem qualquer tipo de pré-tratamento ou trituração em um balão de fundo chato com capacidade de 500 mL. Posteriormente, o aparelho foi fechado, e programado para as condições de temperatura, velocidade de aquecimento e arrefecimento.



Figura 2-7 – Cromatógrafo utilizado nos ensaios de Carbonização Tradicional

A Tabela 2-2 apresenta os ensaios realizados, biomassa utilizada, massa, temperatura de carbonização e tempo de residência. Para cada um dos ensaios, foram criados códigos que seguem a mesma regra dos códigos utilizados na carbonização hidrotérmica (Figura 2-6).

Biomassa	Condições de ensaio			
	Código	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Massa da amostra (g)
Bagaço de oliveira	CT250-Bg	250	60	150
Bagaço de oliveira	CT300-Bg	300	60	150
Biomassa residual florestal	CT300-Lg	300	60	75

Tabela 2-2 – Descrição das condições dos ensaios de carbonização tradicional realizados

Ao fim do arrefecimento o aparelho foi aberto e os produtos formados recolhidos. O carvão foi pesado e separado, assim como o efluente líquido gerado, que foi pesado, determinado seu volume, e acondicionado em um frasco plástico para ser conservado a 4°C para posterior análise.

2.3. Caracterização das matérias-primas e dos biocarvões

Todas as amostras foram caracterizadas relativamente ao teor de humidade e cinzas, poder calorífico superior, análise elementar (Azoto, Carbono, Hidrogênio, Enxofre e Oxigênio), rendimento mássico e energético, capacidade de retenção de água, adsorção e germinação. Para a caracterização, todas as amostras foram crivadas e peneiradas a 500 µm.

2.3.1. Humidade

A determinação do teor de humidade foi realizado de acordo com a norma EN 14474-2:2009. Primeiramente, placas de Petri foram condicionadas na estufa (Memmet, U-30) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 1h. Posteriormente, as placas foram retiradas e colocadas em excicador até que atingissem a temperatura ambiente, de seguida, foram pesadas (m1) em balança analítica (Mettler Toledo

AB204-S). A cada placa foram adicionadas cerca de 1 g de amostra, pesando-se o conjunto placa de Petri + amostra (m_2). As amostras foram então colocadas em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 12 h. Após este período, foram retiradas da estufa, arrefecidas até a temperatura ambiente em excicador e novamente pesadas para determinação da massa da amostra sem humidade (m_3). Considera-se o protocolo terminado quando se atinge massa constante.

O teor de humidade (% m/m) foi determinado de acordo com a *Humidade* (% m/m) = $\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$ (Equação 2-1).

$$\text{Humidade (\%, m/m)} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \text{ (Equação 2-1)}$$

2.3.2. Cinzas

O teor de cinzas foi determinado com base na norma EN 14775:2009, tendo-se efetuado uma combustão completa em cadinhos de porcelana na mufla à temperatura de $550 \pm 10^\circ\text{C}$, na presença de oxigénio do ar em excesso relativamente à necessidade estequiométrica (cadinhos sem tampa). Os cadinhos foram previamente calcinado à $550 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 60 minutos e pesados em balança analítica após arrefecimento até a temperatura ambiente em excicador (m_4). A cada cadinho foi adicionado aproximadamente 1 g de amostra, pesando-se o conjunto cadinho + amostra (m_5). As amostras foram então colocadas na mufla, incinerando-se as amostras a $550 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 120 minutos. Após este período, os cadinhos foram retirados na mufla, arrefecidos em excicador por 1 h até temperatura ambiente e, de seguida, pesados para determinação da massa de cinzas da amostra (m_6). Em caso de combustão visivelmente incompleta, repetiu-se o aquecimento a $550 \pm 10^\circ\text{C}$ por mais 1 h, até que as cinzas apresentassem uma tonalidade clara ou atingissem massa constante.

O teor de cinzas calculou-se pela *Cinzas* (% m/m) = $\frac{(m_6 - m_4)}{(m_5 - m_4)} \times 100$ (Equação 2-2).

$$\text{Cinzas (\%, m/m)} = \frac{(m_6 - m_4)}{(m_5 - m_4)} \times 100 \text{ (Equação 2-2)}$$

2.3.3. Poder Calorífico Superior (PCS)

A

Considerando que foram encaminhadas apenas seis amostras para serem analisadas pelo laboratório, além deste método, foram aplicadas duas fórmulas citadas por (Acar, Ayanoglu, & *MJ/Kg* = $-0,763 + 0,301 \times C\% + 0,525 \times H\% + 0,064 \times O(\%)$ (Equação 2-3 estabelecida por *kcal/Kg* = $83,2 \times C\% + 224,2 \times H\% + 25 \times S\% + 15 \times N\% - 25,8 \times O(\%)$) (Equação 2-4 estabelecida por Boie, que apontam diversas equações disponíveis na literatura para estimar o PCS a partir da análise imediata:

$$\text{PCS (MJ/Kg)} = -0,763 + 0,301 \times C(\%) + 0,525 \times H(\%) + 0,064 \times O(\%) \text{ (Equação 2-3)}$$

$$PCS (kcal/Kg) = 83,2 \times C(\%) + 224,2 \times H(\%) + 25 \times S(\%) + 15 \times N(\%) - 25,8 \times O(\%)$$

(Equação 2-4)

A partir destes, foi possível comparar os resultados obtidos com os disponibilizados pelo laboratório, e assim viabilizar a estimativa do PCS das demais amostras existentes.

2.3.4. Análise Elementar

A

$$= 100 - N\% - C\% - H\% - S\% - cinzas (\%) \quad (\text{Equação 2-5})$$

$$O(\%) = 100 - N(\%) - C(\%) - H(\%) - S(\%) - cinzas (\%) \quad (\text{Equação 2-5})$$

2.3.5. Rendimento mássico e energético

O rendimento mássico e energético do HTC, representa a fração de amostra que sobra após o processo de carbonização. Considerando que a carbonização hidrotérmica resulta em um produto sólido (hidrocarvão) e uma fase líquida, o cálculo é realizado através das seguintes equações:

$$\text{Rendimento mássico da fase líquida (\%)} = \frac{m_{\text{fase líquida obtida}}}{m_{\text{água russa inicial}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2-6})$$

$$\text{Rendimento mássico do carvão (\%)} = \frac{m_{\text{carvão obtido}}}{m_{\text{matéria-prima inicial}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2-7})$$

Em relação a matéria-prima inicial, esta foi inserida no reator sem qualquer tipo de pré-tratamento, ou seja, as amostras foram secas naturalmente e sua massa foi determinada quando em equilíbrio com a humidade presente na atmosfera. Já a massa de carvão obtida foi determinada após secagem em estufa a 105°C por 1h para retirar o excesso de humidade presente no carvão após a filtragem.

O rendimento energético, representa a fração da energia presente na quantidade de material que sobra após o tratamento térmico, relativamente à energia presente na quantidade de amostra inicial. É determinado, em base seca, pela *Rendimento energético (%)* =

$$\text{Rendimento mássico} \times \frac{PCS_{\text{carvão}}}{PCS_{\text{matéria-prima}}} \quad (\text{Equação 2-8})$$

$$\text{Rendimento energético (\%)} = \text{Rendimento mássico} \times \frac{PCS_{\text{carvão}}}{PCS_{\text{matéria-prima}}} \quad (\text{Equação 2-8})$$

2.3.6. Capacidade de retenção de água

A capacidade de retenção de água foi determinada a partir da adição de 1 g de amostra em 100 mL de água destilada. A mistura passou por ultrasom durante 5 minutos e mantido em repouso durante 24 h para prolongar o contato. Após este período, a amostra foi filtrada e permaneceu 1 h a escorrer. Em seguida o carvão húmido é transferido para uma placa de Petri pré

tarada e pesada para na sequência ficar a secar por 12 h em estufa a 40°C. Passadas as 12 h, são retiradas da estufa, arrefecidas em excicador até a temperatura ambiente e pesados.

2.3.7. Adsorção

Na primeira etapa, foram separados, em duplicada, 0,025 g das amostras de carvão crivadas e peneiradas a 500 µm, e preparada uma solução aquosa diluída de 100 mg/L de concentração de azul de metileno.

Para o ensaio, foram adicionados em frasco de vidro 5 mL da solução de azul de metileno juntamente com as amostras de carvão, e posteriormente agitados em vórtex (Heidolph Reax) por 3 segundos. Após esta etapa, os frascos foram tampadas e permaneceram em repouso por 72 horas.

Passado este período, foi retirado 1 mL do líquido sobrenadante e inserido em um tubo de ensaio juntamente com 9 mL de água destilada. Esta amostra foi agitada em vórtex por 3 segundos e em seguida realizada a leitura da concentração de corante por espectrofotometria UV – vis (Biochrom Libra S4 UV – VIS Spectrophotometer) (Figura 2-8) a um comprimento de onda de 664 nm. Em anexo consta o gráfico correspondente à reta de calibração utilizada neste ensaio.



Figura 2-8 – Espectrofotômetro utilizado no ensaio de Adsorção

2.3.8. Germinação

Para o ensaio de germinação foi realizada a adaptação da metodologia utilizada por (Sun et al., 2017). Neste foram utilizadas três variações do bagaço de azeitona, a matéria prima original, o carvão proveniente da carbonização hidrotérmica a 250°C e o carvão resultante da carbonização tradicional a 300°C.

A extração da fração solúvel em água das amostras foi realizada à temperatura ambiente, adicionando 10 g de amostra em 200 mL de uma solução de HCl 0,1 M, onde permaneceram em agitação magnética por 12 h. Após este período, a mistura foi filtrada duas vezes e destas amostras

foram determinados os valores de pH para o ajuste próximo ao neutro, e assim serem utilizadas no ensaio.

Para o teste de germinação, foram utilizadas sementes de alface, agrião e coentro. Para cada espécie foram distribuídas uniformemente, em triplicada, 12 sementes sobre folha dupla de papel toalha, já umedecidas com 5 mL de água + 15 mL da amostra, em uma placa de Petri com 15 cm de diâmetro. As placas foram cobertas com plástico filme e perfuradas para permitir a ventilação e reduzir a perda de água. As sementes foram germinadas no escuro a temperatura ambiente por 96 h. Após este período, foram retiradas do escuro, novamente hidratadas, e permaneceram por mais 120 h em local coberto sob luz natural, para na sequência serem avaliadas e medidos o crescimento das raízes e caules.

2.4. Caracterização da água-ruça e fase aquosa da carbonização hidrotérmica

Todas as amostras líquidas resultantes do ensaio de carbonização hidrotérmica assim como a água-ruça utilizada nos ensaios foram caracterizadas relativamente ao pH e condutividade elétrica, teor de compostos fenólicos totais, carência química de oxigênio (CQO), sólidos totais, voláteis e fixos, sólidos suspensos totais, turvação e composição mineral das cinzas.

2.4.1. pH e Condutividade elétrica

Para a determinação do pH da fase aquosa de HTC, foi utilizado um medidor de pH (Pocket pH meter, pH600), sendo necessário efetuar previamente uma calibração com solução-tampão pH 7 e pH 4 (LabChem). Após a calibração, mergulhou-se completamente o eletrodo na amostra sob agitação magnética, realizando-se a leitura após estabilização.

A condutividade foi determinada com um condutivímetro (Mettler Toledo MC226). O eletrodo foi completamente mergulhado na amostra sob agitação magnética e procedeu-se a leitura após estabilização do aparelho.

2.4.2. Teor de compostos fenólicos totais

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu, através de uma adaptação do método proposto por Singleton & Rossi (1965). Para o ensaio, inicialmente foi feita a diluição das amostras na proporção de 1:100, e posteriormente na proporção de 1:20, com o propósito de obter uma menor margem de erros na leitura e obtenção do resultado final. Para a determinação, em tubos de ensaio, foram adicionados em triplicata os seguintes volumes:

- 0,5 mL da amostra (devidamente diluída);
- 2 mL de água destilada;
- 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu (Panreac Applichem); e
- 2 mL de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3 – 10% m/v).

Os tubos de ensaio foram agitados em vórtex (Heidolph Reax Top) e incubados no escuro durante 1h. Após a incubação, efetuou-se a leitura a 760 nm num espectrofotómetro (Pharmacia Novaspec® II). O teor de compostos fenólicos totais de cada amostra foi calculado através de uma reta de calibração (Figura 2-9), que foi obtida por diluições sucessivas de uma solução-padrão de 2,4,6-trimetilfenol (Sigma) com concentração de 1 g/L. A concentração de fenólicos foi expressa em mg equivalente de 2,4,6-trimetilfenol por litro (mgETMF/L).

$$y = mx + b$$

$$m = 0,01215$$

$$b = 0,03635$$

C (mg/L)	Abs (760 nm)
0	0,035
0	0,027
0	0,027
10	0,157
10	0,148
10	0,146
20	0,286
20	0,281
20	0,278
40	0,527
40	0,525
40	0,527
60	0,792
60	0,785
60	0,783
80	1,023
80	1,008
80	1
100	1,234
100	1,241
100	1,23

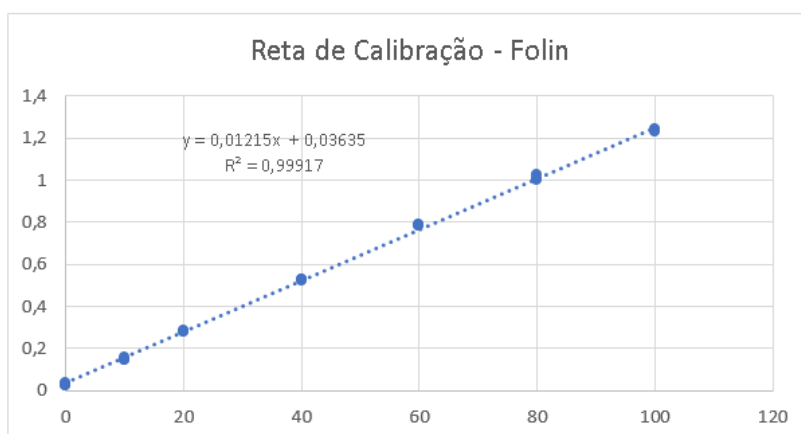


Figura 2-9 – Reta de calibração utilizada para determinar o teor de compostos fenólicos totais

2.4.3. Carência Química de Oxigênio (CQO)

A carência química de oxigênio (CQO) foi determinada experimentalmente através da reprodução da metodologia presente nos kits para CQO gama média da Hanna Instruments. Precisamente, o ensaio procedeu da seguinte forma. Inicialmente foi ligado o aquecedor de tubo de ensaio, reator Hanna Instruments HI 839800 COD, configurado para a temperatura de 150°C. Enquanto este é preaquecido, em tubos de ensaio com tampa foi pipetado os seguintes volumes:

- 2,5 mL da amostra (devidamente diluída);
- 1,5 mL da solução de digestão ($K_2Cr_2O_7$);
- 3,5 mL da solução de digestão (H_2SO_4).

Em seguida o tubo de ensaio é fechado, levemente misturado, e colocado para aquecedor no reator por 2h a 150°C.

Após este período, é feita a leitura no aparelho de medições fotométricas HI83399. A leitura é feita através do método verde de dicromato isento de mercúrio GM (16) em mg/L.



Figura 2-10 – Aquecedor de tubo de ensaio (Esq.) e aparelho de medições fotométricas (Dir.)

2.4.4. Sólidos totais, voláteis e fixos

A determinação do teor de sólidos totais (método 2540B), voláteis e fixos (método 2540E) foi realizada através dos métodos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA 1985).

2.4.4.1 Sólidos Totais (ST)

O teor de sólidos totais foi determinado utilizando um banho de água (Memmert Gmb+Co. KG, WNB 14) e uma estufa (Memmert, U-30). Em primeiro lugar efetuou-se o acondicionamento das cápsulas de porcelana em mufla (Nabertherm®, modelo L3/1106) a 550°C durante 1h. Posteriormente, retiraram-se as cápsulas para um exsiccador para arrefecimento até temperatura ambiente, efetuando-se em seguida sua pesagem em balança analítica (m1) (Mettler Toledo AB204-S). A cada cápsula foi adicionado um volume de 50 mL de amostra previamente homogeneizada, em duplicada, e em seguida colocada em banho de água à aproximadamente 100°C até a evaporação total da água na amostra. Em seguida, as cápsulas foram transferidas para a estufa à 105 ± 2°C durante 1 h. Após a secagem, as cápsulas foram colocadas no exsiccador por 1h para arrefecimento, e em seguida efetuada sua pesagem (m2). O cálculo de sólidos totais foi realizado através da equação abaixo:

$$ST(mg/L) = \frac{(m_2 - m_1)}{V_{amostra}} \text{ (Equação 2-9)}$$

2.4.4.2 Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Fixos (SF)

Determinado o teor de sólidos totais, as cápsulas foram colocadas na mufla a 550°C durante 2 horas. Após este período, as amostras foram retiradas, arrefecidas em exsiccador por 1h, e

Tratamento hidrotérmico como forma de remediação e valorização de águas-ruças e bagaço de azeitona pesadas (m3). O cálculo de sólidos voláteis e sólidos fixos foi realizado através das equações que seguem:

$$SV(mg/L) = \frac{(m_2 - m_3)}{V_{amostra}} \text{ (Equação 2-10)}$$

$$SF(mg/L) = \frac{(m_3 - m_1)}{V_{amostra}} \text{ (Equação 2-11)}$$

2.4.5. Sólidos Suspensos Totais (SST)

A análise dos sólidos suspensos foi realizada através da filtração a vácuo de um volume conhecido de amostra em um filtro de acetato de celulose 0,45µm, Prat Dumas modelo MAC047545 com diâmetro de 47mm. Após a filtração os filtros contendo a matéria suspensa retida são inseridos em placas de petri previamente pesadas e acondicionadas, e colocados na estufa (Memmert, U-30) durante 1 hora a temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ para evaporação da humidade dos filtros. Após este período na estufa as placas foram colocadas no exsiccador por 1h para arrefecimento, e em seguida efetuada sua pesagem para determinar a quantidade de sólidos suspensos totais segundo a equação abaixo:

$$SST(mg/L) = \frac{m_{placa+filtro\ c/sólidos} - m_{placa+filtro}}{\text{Volume da amostra}} \text{ (Equação 2-12)}$$

2.4.6. Turvação

A turvação foi determinada de acordo com o modelo proposto por Kevin (2009), através da absorvância a 750nm pelo espectrofotómetro UV-VIS (Biochorm Libra S4 UV – VIS Spectrophotometer).

Para este ensaio, foram produzidas três amostras a partir da agitação de 300 mL de água-ruça com 1g de carvão crivado a 500nm. Os carvões utilizados foram:

- Carvão ativado comercial (211237 – PanReac AppliChem/ITW Reagents);
- Carvão proveniente da carbonização hidrotérmica do bagaço a 250°C ; e
- Carvão proveniente da carbonização tradicional do bagaço a 300°C .

As amostras ficaram por agitação magnética por 15 minutos, e após este período passaram por filtração em papel, assim como a amostra de água-ruça bruta, para posterior leitura.

2.4.7. Composição mineral

A composição mineral das amostras foi determinada através da digestão dos sólidos fixos com 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) diluído 1:1 (65%, Panreac). As cápsulas com o ácido nítrico foram tapadas com vidro de relógio, para evitar a evaporação, e colocadas em banho maria (Memmert Gmb+Co. KG, WNB 14) a 95°C durante 20 minutos. Após este período são retiradas do banho, arrefecidas à temperatura ambiente, e filtradas em filtro de papel para um balão de vidro de 100 mL. Toda a amostra é totalmente removida da cápsula e igualmente filtrada para o

Tratamento hidrotérmico como forma de remediação e valorização de águas-ruças e bagaço de azeitona
balão, onde é aferido com água MilliQ. As amostras digeridas foram transferidas para frasco de plástico e conservadas a 4°C até seguir para análise.

A composição mineral das cinzas (Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn e Zr) foi determinada no laboratório de análises químicas do Instituto Politécnico de Portalegre (IPP-ESTG) utilizando a técnica de fluorescência de raios-X (Thermo Scientific Niton® XL 3T Gold).

3 Resultados e Discussões

3.1 Caracterização das matérias-primas

3.1.1 Água-ruça

Conforme já mencionado, a composição química da água-ruça varia muito de acordo com as condições climáticas, o cultivo, maturidade do fruto e o método de extração. Desta forma, é importante citar que apesar de o produtor ter migrado para o sistema de extração de duas fases, a água-ruça utilizada nos ensaios é proveniente ainda do sistema trifásico, sendo extraído diretamente da lagoa de evaporação, o que pode interferir ainda nos resultados devido a possibilidade de diluição da amostra no momento da coleta.

Da água-ruça disponibilizada, foi feita a caracterização da amostra uniformizada, sem qualquer tipo de pré-tratamento ou filtragem, sendo apresentados os resultados na tabela abaixo.



Figura 3-1 – Água-ruça utilizada no estudo

Caracterização da Água-ruça		
Parâmetro	Valor	Unidade
pH	5,6	-
Cond. Elétrica	1,739	μS/cm
Fenólicos totais	0,76	g/l
CQO	9,20	g/l
Sólidos totais	4,53	g/l
Sólidos voláteis	2,87	g/l
Sólidos fixos	1,67	g/l
Sól. Suspensos totais	6,52	g/l

Tabela 3-1 – Caracterização da água-ruça

Através da Figura 3-1 verifica-se que o efluente gerado possui coloração escura, opaca, composta por azeite residual (observado através da nata formada na superfície da amostra), resquícios de polpa, além do forte odor.

Ao comparar as características químicas das águas-ruças geradas pelos três métodos de extração na Jordânia, (Khdaif, et al., 2019) obteve os seguintes valores para o método trifásico:

- Fenólicos totais: 0,012 g/l;
- CQO: 50 g/l;
- Sólidos suspensos totais: 23 g/l.

Já em estudo realizado por (Esteves, Rodrigues, Maldonado-Hódar, & Madeira, 2019), foram analisadas amostras de água-ruça também provenientes de sistema trifásico, da região norte de Portugal, porém da parte sobrenadante do líquido após 12 h de sedimentação, o que simula de forma mais compatível com a situação da água-ruça deste estudo. Assim, foram obtidos os seguintes valores:

- pH: 5,1;
- Cond. Elétrica: 3.100 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- Fenólicos totais: 1,31 g/l;
- CQO: 24,4 g/l;
- Sólidos suspensos totais: 4,0 g/l.

Considerando o exposto, além de se observar uma variação nos valores inclusive para o mesmo método de extração, a amostra de água-ruça utilizada neste ensaio teve uma provável diluição, o que se verifica principalmente na concentração de CQO obtida. Assim, o importante para este estudo é analisar a variação desta com os produtos obtidos e a eficiência no processo.

3.1.2 Biomassas: residual florestal, bagaço de azeitona, folha de oliveira e carvão ativado

Em relação as matérias-primas sólidas utilizadas nos ensaios, foram utilizadas biomassas derivadas da produção do azeite, a biomassa residual florestal e o carvão ativado como comparativos no rendimento, visto serem resíduos mais interessantes de serem utilizados para promover a economia circular dentro do próprio lagar.

Abaixo são apresentados os resultados de todos os parâmetros analisados.

Caracterização das Biomassas				
Parâmetro \ Biomassa	Residual florestal	Bagaço de azeitona	Folha de oliveira	Carvão ativado
Humidade (%)	11,70	12,08	11,35	11,43
Cinzas (%)	2,59	20,02	24,91	1,46
PCS (MJ/kg)	18,27	16,95	15,39	25,35
Carbono (%)	44,02	43,82	38,91	81,97
Hidrogênio (%)	5,35	5,19	4,86	0,83
Nitrogênio (%)	1,57	2,68	1,73	0,00
Enxofre (%)	0,00	0,15	0,12	0,00
Oxigênio (%)	46,47	28,14	29,47	15,74
Adsorção (%)	92,23	94,80	89,79	-

Tabela 3-2 – Caracterização das Biomassas

A partir dos valores obtidos, (Tumuluru, Sokhansanj, Wright, Boardman, & Yancey, 2011) apresenta as propriedades típicas de diferentes biomassas utilizadas como combustíveis sólidos, o que serve como comparativo para os resultados apresentados. Abaixo consta a tabela com estas propriedades e suas respectivas faixas de valores.

Propriedades típicas de diferentes combustíveis sólidos					
Parâmetro \ Combustível	Biomassa residual florestal	Bagaço de azeitona	Carvão	Palha	Capim (<i>Phalaris arundinacea</i>)
Cinzas (%)	1-3	2-7	8,5-10,9	5	6,2-7,5
Humidade (%)	50-60	60-70	6-10	17-25	15-20
PC (MJ/kg)	18,5-20	17,5-19	26-28,3	17,4	17,1-17,5
C (%)	48-52	48-50	76-87	45-47	45,5-46,1
H (%)	6-6,2	5,5-6,5	3,5-5	5,8-6	5,7-5,8
N (%)	0,3-0,5	0,5-1,5	0,8-1,5	0,4-0,6	0,65-1,04
O (%)	40-44	34	2,8-11,3	40-46	44
S (%)	<0,05	0,07-0,17	0,5-3,1	0,05-0,2	0,08-0,13

Tabela 3-3 – Propriedades típicas de diferentes combustíveis sólidos. Adaptação de (Tumuluru, Sokhansanj, Wright, Boardman, & Yancey, 2011)

3.2 Caracterização dos produtos da carbonização

Com o propósito de facilitar a leitura dos resultados, foram criados códigos para cada um dos ensaios, conforme figura abaixo.

Legenda dos códigos:

MP - Matéria prima
 HT – Carb. Hidrotérmica
 CT – Carb. Tradicional
 AR – Água-ruça
 FI – Folha de oliveira
 Bg – Bagaço de azeitona
 Lg – Biomassa res. Florestal (Lignocelulósica)
 CA - Carvão ativado
 Ar - Areia

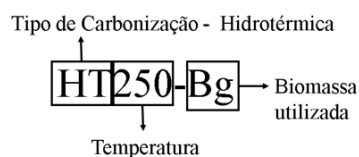


Figura 3-2 – Legenda dos códigos utilizados nos ensaios

Além destes, para melhor visualização dos gráficos, foi criado um padrão de cores para cada biomassa: vermelho para a folha de oliveira, alaranjado para o bagaço de azeitona, verde para a biomassa residual florestal (Lignocelulósica), preto para o carvão ativado, roxo para a areia e azul para os ensaios sem biomassa adicional (somente água-ruça).

Padrão de cores para as biomassas:

- S/ biomassa – somente água-ruça (AR)
- Folha de oliveira (FI)
- Bagaço de azeitona (Bg)
- Biomassa residual florestal – Lignocelulósica (Lg)
- Carvão ativado (CA)
- Areia (Ar)

Figura 3-3 – Padrão de cores utilizado nos gráficos

3.2.1 Carvões

Neste estudo foram realizados 14 ensaios, 11 de carbonização hidrotérmica e 3 de carbonização tradicional. Abaixo são apresentados os principais carvões produzidos, identificados através dos códigos criados (Tabela 2-1 e Tabela 2-2) e com suas respectivas

matérias-primas. Considerando que a quantidade de carvões provenientes da carbonização hidrotérmica somente da água-ruça, e com a adição do carvão ativado foram muito pequenas, estes não constam na figura abaixo.



Figura 3-4 – Principais carvões produzidos com suas respectivas identificações e matéria-prima

3.2.1.1 Humidade e cinzas

Os teores de humidade e cinzas presentes nas matérias-primas utilizadas nos ensaios e nos carvões produzidos na carbonização hidrotérmica e tradicional são apresentados na tabela abaixo. Com propósito de facilitar a visualização e comparação dos resultados entre os ensaios, foram

destacadas na tabela as linhas referentes as matérias-primas, localizadas acima dos respectivos ensaios.

Teor de humidade e cinzas - carvões		
Amostra	Humidade (%)	Cinzas (%)
MP - Fl	11,35	24,91
HT200-Fl	5,25	19,31
MP - Bg	12,08	20,02
HT150-Bg	9,15	16,96
HT200-Bg	5,77	17,12
HT250-Bg	5,14	12,23
CT250-Bg	2,69	27,07
CT300-Bg	1,60	33,60
HT250-CTBg	3,85	14,13
MP - Lg	11,70	2,59
HT200-Lg	6,85	2,03
HT250-Lg	4,17	1,96
CT300-Lg	1,34	3,93
MP - CA	11,43	1,46
HT250-CA	1,13	2,14

Tabela 3-4 – Teor de humidade e cinza dos carvões

De acordo com o que verifica-se na tabela, o teor de humidade de todos os carvões produzidos é reduzido quando comparado com a matéria-prima, sendo esta redução incrementada com o aumento da temperatura entre os ensaios. O resultado obtido após o tratamento hidrotérmico vai de encontro com o que é mencionado por (Stirling & Meredith, 2018), onde cita que o HTC aumenta o teor de carbono fixo juntamente com a diminuição da humidade. Além disso, o HTC elimina grupos de hidroxil e carboxil durante as reações de hidrólise de hemicelulose e celulose, dando origem a um resíduo mais hidrofóbico do que a matéria-prima inicial (Missaoui, et al., 2017).

A figura abaixo apresenta a variação dos teores de humidade e cinzas dos carvões produzidos em relação as suas respectivas matérias-primas. Para melhor visualizar, foi criado um padrão de cores para cada biomassa: vermelho para a folha de oliveira, alaranjado para o bagaço de azeitona, verde para a biomassa residual florestal (Lignocelulósica), preto para o carvão ativado e azul para os ensaios sem biomassa adicional (somente água-ruça).

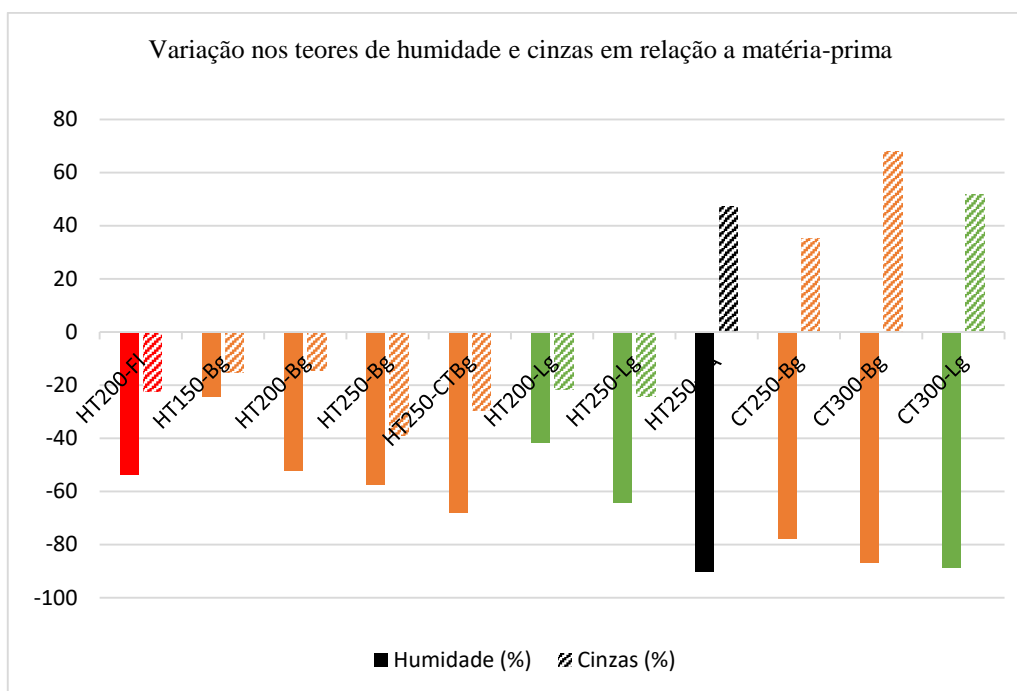


Figura 3-5 – Gráfico de variações do teor de humidade e cinza em relação a matéria-prima

Quando comparada a carbonização hidrotérmica com a tradicional, Pala et al. e Kambo e Dutta, apontam que o HTC reduz o teor de cinzas do hidrocarvão devido à desmineralização da biomassa, enquanto a pirólise geralmente aumenta o teor de cinzas. (Stirling & Meredith, 2018) afirmam igualmente que o HTC é extremamente eficaz na remoção de cinzas da biomassa, tendo o biocarvão conteúdo de cinzas significativamente menor que sua respectiva biomassa não tratada. A torrefação não remove as cinzas da biomassa efetivamente, resultando em uma concentração de cinzas maior.

No processo de carbonização hidrotérmica, realizado na água, a maior parte dos elementos minerais da matéria-prima são liberados na fase líquida, o que reduz o teor de cinzas do carvão (Heikkinen, et al., 2019).

3.2.1.2 Análise Elementar

A composição elementar e razões atômicas das matérias-primas e dos carvões produzidos, tanto no HTC como na carbonização tradicional, é demonstrada na tabela abaixo. A matéria-prima é destacada em fundo cinza, sempre acima dos respectivos carvões produzidos a partir desta.

Análise elementar: Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), Enxofre (S) e Oxigênio (O)							
Código do Ensaio	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	O/C	H/C
HT200-AR	67,97	9,39	0,72	0,00	21,92	0,28	1,66
HT250-AR	-	-	-	-	-	-	-
Folha de Oliveira	38,91	4,86	1,73	0,12	33,21	0,75	1,50
HT200-FI	51,87	6,04	1,44	0,00	24,24	0,41	1,40
Bagaço de Oliveira	43,82	5,19	2,68	0,15	31,14	0,62	1,42
HT150-Bg	44,24	5,04	2,57	0,00	33,73	0,67	1,37
HT200-Bg	50,36	4,97	1,44	0,07	28,61	0,50	1,18
HT250-Bg	58,02	5,13	1,61	0,00	24,84	0,37	1,06
CT250-Bg	46,39	4,37	3,73	0,03	22,66	0,43	1,13
CT300-Bg	65,57	4,51	1,12	0,00	0,24	0,00	0,83
HT250-CTBg	49,08	3,62	1,09	0,00	34,2	0,61	0,89
Biomassa resid. Florestal	44,02	5,35	1,57	0,00	46,86	0,93	1,46
HT200-Lg	51,48	5,94	0,67	0,00	40,18	0,68	1,38
HT250-Lg	65,53	6,09	0,90	0,00	25,81	0,34	1,12
CT300-Lg	65,83	4,86	1,02	0,00	24,95	0,33	0,89
Carvão Ativado	81,97	0,83	0,00	0,00	15,96	0,17	0,12
HT250-CA	84,78	3,55	0,11	0,00	9,74	0,10	0,50

Tabela 3-5 – Análise elementar

Considerando a importância do teor de carbono para a valorização dos carvões, abaixo é apresentado um gráfico com o percentual deste em cada amostra de carvão produzido.

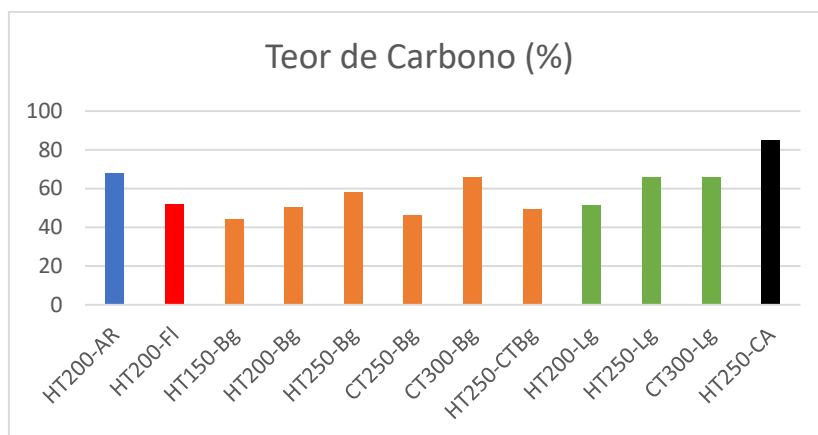


Figura 3-6 – Teor de carbono nos carvão produzidos

Através dos resultados obtidos, é observado que a amostra que apresentou maior teor de carbono, desconsiderando o valor obtido do carvão ativado, foi o carvão proveniente da carbonização hidrotérmica da água-ruça sem a adição de biomassa, com aproximadamente 68 %. Dos demais resultados, pode-se afirmar que, independente da carbonização utilizada, o teor de carbono nos carvões desenvolvidos foi maior que o da matéria-prima que deu origem, mostrando que a carbonização agregou valor a biomassa.

Foi constatado que, para todas as biomassas utilizadas, o aumento da temperatura de reação é diretamente relacionada ao teor de carbono e inversamente ao teor de oxigênio, conforme se

observa nos gráficos abaixo. Esta relação é atribuída às reações de descarboxilação e desidratação que ocorrem no interior do reator de carbonização hidrotérmica e que são responsáveis pela formação da estrutura final do hidrocarvão, estando diretamente relacionadas com a temperatura de tratamento e com a composição da biomassa. De maneira geral, a diminuição das proporções elementares como influência do aumento da temperatura aponta o papel dessa variável em promover a desidratação e aromatização, o que pode ser vantajoso no uso do hidrocarvão como precursor para obtenção de carvão ativado (Antero, et al., 2019).

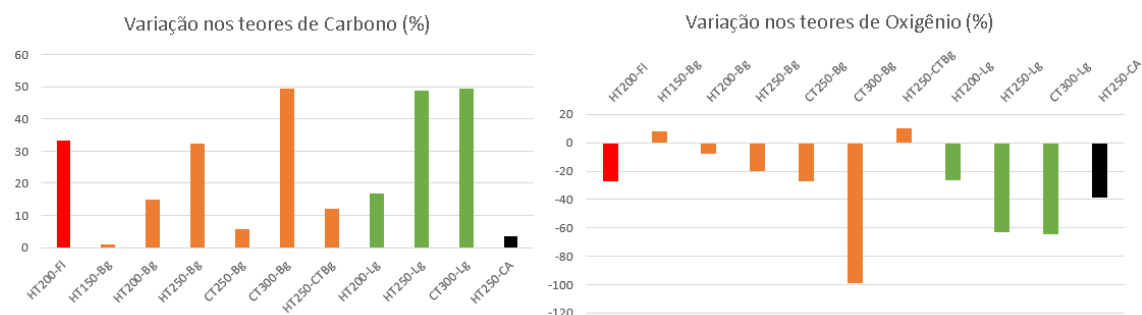


Figura 3-7 – Variação nos teores de carbono e oxigênio dos carvões em relação a matéria-prima

É verificado ainda a redução das razões atômicas O/C e H/C quando comparadas com a matéria-prima original, o que são ocasionadas pelos processos de descarboxilação, desidratação e desmetanização, os quais são intensificados com o aumento da temperatura (Antero, et al., 2019). Além disto, quando essas razões atômicas dos carvões hidrotérmicos são apenas ligeiramente menores do que as razões presentes no precursor, significa que ocorrem apenas os estágios iniciais da carbonização hidrotérmica da celulose. Adicionalmente, a redução da razão atômica O/C significa a perda de grupos funcionais oxigenados na superfície, aumentando a hidrofobicidade do hidrocarvão, uma vez que os grupos funcionais oxigenados tendem a ser hidrofílicos (Castro, 2018).

3.2.1.3 Poder Calorífico

Por se tratar do resíduo sólido resultante do processo de extração do azeite de oliva, o qual é produzido em abundância, juntamente com a água-ruça utilizada como solvente nos ensaio de HTC, o bagaço foi a matéria-prima em destaque mais utilizada neste estudo, razão pela qual foi analisado em laboratório o poder calorífico de praticamente todos os carvões produzidos a partir deste. Como comparativo e assim validar o PCS dos demais carvões e matérias-primas, foram calculados os valores de PCS das demais amostras a partir dos dados da análise elementar das amostras.

A tabela abaixo apresenta o poder calorífico medido do bagaço bruto, os carvões produzidos por carbonização tradicional, a 250°C e 300°C, os hidrocarvões obtidos através da carbonização hidrotérmica a 150°C, 250°C e a partir do carvão proveniente da carbonização tradicional do bagaço a 300°C, e o valor calculado das demais amostras.

Poder Calorífico Superior - PCS (MJ/kg)		
Ensaio	PCS medido	PCS calculado
HT200- AR	-	26,03
Folha de Oliveira	-	15,63
HT200-FI	-	19,57
Bagaço de Oliveira	16,64	17,14
HT150-Bg	16,71	17,36
HT200-Bg	-	18,84
HT250-Bg	19,45	20,98
CT250-Bg	13,52	16,94
CT300-Bg	24,80	21,36
HT250-CTBg	22,65	18,10
Biomassa resid. Florestal	-	18,29
HT200-Lg	-	20,42
HT250-Lg	-	23,81
CT300-Lg	-	23,20
Carvão Ativado	-	25,37
HT250-CA	-	27,24

Tabela 3-6 – Poder Calorífico Superior (PCS)

O gráfico abaixo apresenta de forma ilustrativa os valores de PCS obtidos de todos os carvões e respectivas matérias-primas, onde se observa mais claramente as amostras que obtiveram maior valor, assim como a comparação entre ensaios em diferentes condições da mesma matéria-prima.

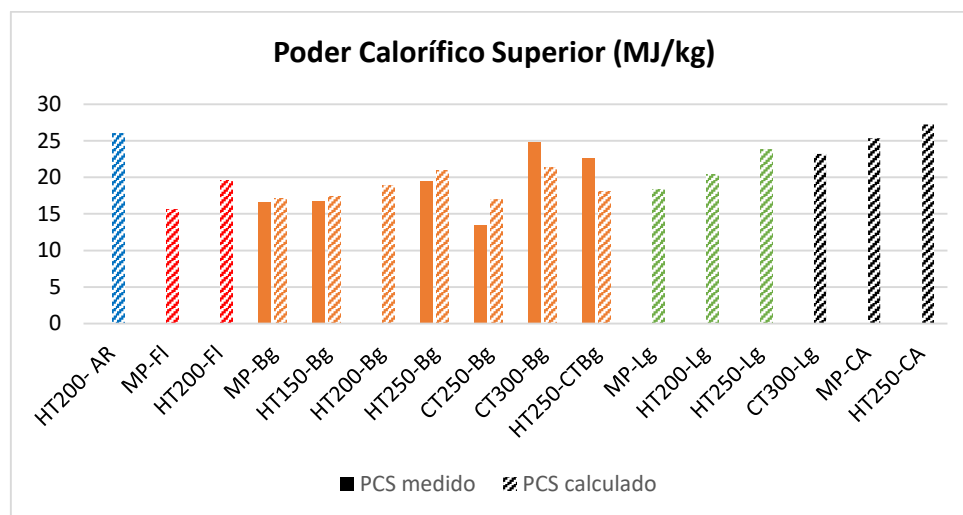


Figura 3-8 – Gráfico do PCS dos carvões e matérias-primas

Em relação ao gráfico acima, obtém-se uma informação muito interessante. Dentre todos os valores de PCS obtidos, o carvão proveniente da carbonização hidrotérmica da água-ruça (sem adição de biomassa) foi o que alcançou o melhor resultado, abaixo, porém muito próximo ao valor obtido com o carvão ativado. Devido a quantidade insignificante de carvão produzido através da carbonização hidrotérmica da água-ruça a 250°C, não foi possível determinar sua composição e

consequentemente o PCS, que com o aumento da temperatura tende a formar um carvão com valor ainda mais atraente.

Dos valores de PCS medidos, pode-se observar que o carvão da carbonização tradicional a 300°C teve o melhor resultado, com um valor de 24,80 MJ/kg, o qual teve valor muito superior (cerca de 85%) ao carvão obtido a 250°C também por carbonização tradicional, e que inclusive foi o único com poder calorífico inferior ao bagaço bruto.

Baseado nos valores calculados, o gráfico a seguir faz um comparativo direto entre o PCS da matéria-prima bruta com os carvões produzidos, apresentando os ensaios que tiveram melhor rendimento neste quesito.

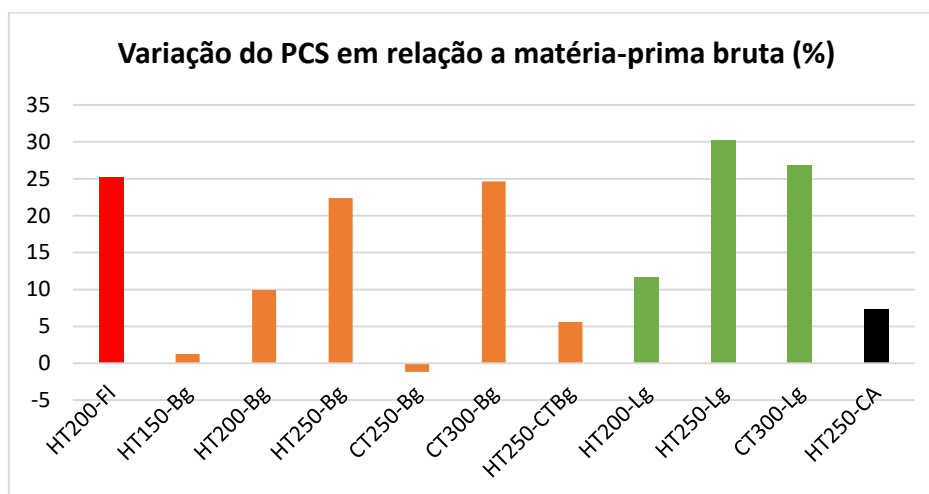


Figura 3-9 – Variação do PCS em relação a matéria-prima original

Em relação aos hidrocarvões, todos tiveram um valor superior à matéria-prima, sendo que o que utilizou o carvão da carbonização tradicional teve o melhor resultado, com 22,65 MJ/kg, entretanto um pouco abaixo que o próprio carvão utilizado como matéria-prima.

O carvão obtido em temperatura mais baixa (150°C) mostra uma baixa perda de massa e um aumento modesto no PCS. O tratamento hidrotérmico de baixa temperatura levou a um leve aumento do PCS da matéria-prima provavelmente devido à extração na água de extratos inorgânicos e orgânicos que não contribuem, ou dificilmente contribuem, para o valor de aquecimento das amostras (Volpe et al., 2018).

Quando comparados os resultados obtidos através da carbonização hidrotérmica com a tradicional, nas mesmas condições de temperatura, é verificado que o hidrocarvões apresentaram rendimento mássico mais baixo e poder calorífico mais alto. De acordo com a literatura, o HTC se mostra mais severo quando operado nas mesmas condições de temperatura e tempo de detenção. Os experimentos de pirólise de baixa temperatura devem ser realizado a temperaturas 50°C mais altas do que as utilizadas no HTC a fim de obter carvões com os mesmos valores de poder calorífico, o HTC requer condições mais amenas para induzir a carbonização e melhorar as propriedades energéticas dos carvões (Volpe et al., 2018).

Em estudo realizado por Azzaz, através da carbonização hidrotérmica da água-ruça foi obtido um carvão com propriedades energéticas interessantes. Este resultado foi demonstrado pela correlação entre a diminuição da razão O/C e o aumento do PCS dos hidrocarvões. Isso abre as portas para o possível uso desses materiais em aplicações energéticas e a redução do teor de oxigênio controlando a atmosfera de carbonização (Azzaz et al., 2020).

Como conclusão, pode-se afirmar que tanto a carbonização hidrotérmica como a tradicional promovem uma valorização das biomassas ao proporcionar um incremento do PCS nos carvões. Este resultado mostra-se então favorável e positivo ao trazer aplicação aos resíduos provenientes do lagar de azeite.

3.2.1.4 Capacidade de retenção de água

Com o propósito de verificar a possibilidade de aplicação dos carvões produzidos no solo, como por exemplo na remediação e retenção da água no solo, a tabela abaixo apresenta a capacidade de absorção destes.

Capacidade de retenção de água	
Amostra	Retenção (%)
HT200-FI	78,68
HT150-Bg	69,17
HT200-Bg	60,88
HT250-Bg	48,76
CT250-Bg	60,89
CT300-Bg	58,92
HT250-CTBg	56,20
HT200-Lg	78,89
HT250-Lg	64,08
CT300-Lg	71,51
HT250-CA	65,11

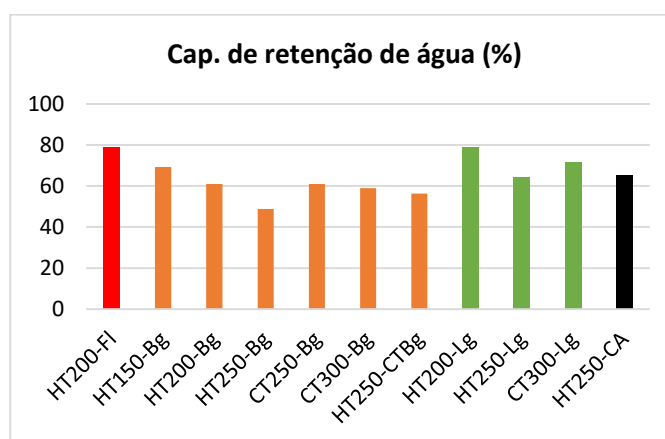


Figura 3-10 - Gráfico da cap. de retenção de água

Tabela 3-7 – Capacidade de retenção de água

Como resultado, foi verificado que o carvão proveniente da carbonização hidrotérmica a 200°C da biomassa residual florestal (HT200-Lg), com 78,89%, obteve o melhor resultado, seguido do hidrocarvão proveniente da folha de oliveira (HT200-FI) nas mesmas condições de carbonização com praticamente o mesmo valor, 78,68%.

É observado que a capacidade de retenção de água dos carvões é inversamente proporcional ao aumento da temperatura, seja na carbonização tradicional como no HTC, comportamento que se repete em todas as amostras. Este resultado pode ser justificado pelo aumento da hidrofobicidade do carvão com o aumento da temperatura.

3.2.1.5 Adsorção

Um teste preliminar de adsorção foi realizado de maneira a determinar a eficiência de adsorção do azul de metileno. Como resultado, é apresentada abaixo a taxa de remoção promovida por cada carvão produzido, assim como de sua respectiva matéria-prima, destacada em cinza.

Adsorção	
Amostra	Taxa de remoção (%)
MP-FI	89,79
HT200-FI	92,47
MP-Bg	94,80
HT150-Bg	94,48
HT200-Bg	87,02
HT250-Bg	37,45
CT250-Bg	93,62
CT300-Bg	38,64
HT250-CTBg	38,45
MP-Lg	92,23
HT200-Lg	91,37
HT250-Lg	59,79
CT300-Lg	22,08
HT250-CA	90,19

Tabela 3-8 - Adsorção

A partir dos dados obtidos, observa-se que o hidrocarvão obtido a partir do bagaço a 150°C (HT150-Bg) apresentou a melhor taxa de remoção. Seguida deste, os carvões obtidos a partir da carbonização tradicional do bagaço a 250°C, o hidrocarvão proveniente da folha da oliveira a 200°C e o hidrocarvão da biomassa residual florestal a 200°C obtiveram valores muito próximos e acima de 90% de remoção.

Como forma comparativa e baseado nos resultados obtidos, foi gerado o gráfico abaixo onde se verifica a variação na taxa de adsorção do azul de metileno em relação a adsorção realizada pela matéria-prima original.

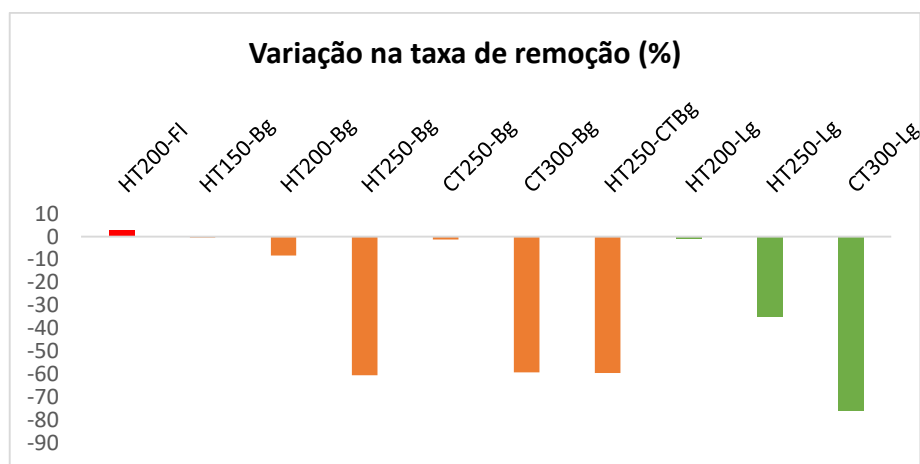


Figura 3-11 – Variação na taxa de adsorção do azul de metileno

É possível verificar que as taxas de remoção dos carvões citados acima resultaram em valores muito próximos a própria matéria-prima, inclusive inferiores, reduzindo ainda mais com o aumento da temperatura de reação nos ensaios. Situação semelhante ocorreu em estudo realizado por (Antero, et al., 2019), onde obteve biocarvão proveniente de biomassa residual florestal com taxa de remoção inferior a matéria-prima. Este menciona que o uso de biomassa lignocelulósica como material adsorvente encontra algumas limitações devido à sua natureza heterogênea e a capacidade de liberação de extrativos e componentes estruturais no meio aquoso.

Estes resultados colocam como sugestão a aplicação destes materiais para tratamento de efluentes que contenham contaminantes catiônicos, sendo uma hipótese de valorização do carvão produzido no próprio processo. Em relação ao carvão proveniente do bagaço da azeitona, (Abdelhadi, Dosoretz, Rytwo, Gerchman, & Azaizeh, 2017) aponta que estes possuem uma capacidade muito boa na remoção de metais pesados, comparável e ainda melhor que o carvão ativado comercial. O estudo realizado pelo autor sugere ainda que a área superficial, o qual é utilizado como base no método com azul de metileno, não pode ser usada como único parâmetro da capacidade de remoção de metais pesados.

Outro autor que menciona uma análise alternativa na determinação do fator de adsorção foi (Jian, et al., 2018). Este cita inicialmente que a adsorção azul de metileno pode ser aplicada para caracterizar a capacidade de absorção de material mesoporosos (diâmetros de poros de 2 a 50 nm) e compostos orgânicos de médio porte. Jian observou que a adsorção dos biocarvões testados, produzidos por pirólise e HTC, não se correlaciona fortemente com a área superficial, sugerindo que as propriedades químicas superficiais e os grupos funcionais de oxigênio afetam mais fortemente a capacidade de adsorção destes biocarvões. Os hidrocarvões continham maiores grupos funcionais de matéria volátil e oxigênio do que os carvões de pirólise. Portanto, é altamente provável que os compostos orgânicos consideráveis em hidrocarvões permaneceram após o processo hidrotérmico. Além disso, carvões de HTC mostraram maior afinidade em remover íons de metileno, iodo e cobre de solução aquosa. Esses resultados indicam que as

principais vias de adsorção dos hidrocarvões são a troca e complexidade de íons, e os carvões de pirólise é a adsorção física nas superfícies dos biocarvões.

3.2.1.6 Rendimento mássico

Os rendimentos mássicos de conversão das fases líquidas e sólidas das amostras por carbonização hidrotérmica e carbonização tradicional, em diferentes condições, apresentam-se nas tabelas 3-8 e 3-9. A Tabela 3-10 refere-se apenas ao rendimento mássico de conversão da fase líquida (FL), ou seja, apenas os ensaios de carbonização hidrotérmica, onde é apresentada a massa de água-ruça inserida no reator e a massa da fase aquosa obtida após a filtragem. Já a Tabela 3-9 apresenta exclusivamente os rendimentos de conversão das amostras em hidrocarvões (HTC) e biocarvões (CT) em todos os ensaios realizados, detalhando a massa da amostra inserida no reator e a massa de carvão obtida após filtragem e secagem em estufa.

Rendimento mássico HTC e CT - Carvão			
Amostra	Biomassa (g)	Carvão (g)	Rend. Mássico (%)
HT200-AR	0,00	0,35	-
HT250-AR	0,00	0,26	-
HT200-Fl	50,00	33,90	67,80
HT150-Bg	50,00	42,20	84,40
HT200-Bg	50,00	33,80	67,60
HT250-Bg	50,00	33,10	66,20
HT200-Lg	50,00	47,57	95,14
HT250-Lg	50,00	39,88	79,76
HT250-CTBg	50,00	64,20	128,40
HT250-CA	5,00	6,57	131,40
HT250-Ar	50,00	48,81	97,62
CT250-Bg	150,00	122,10	81,40
CT300-Bg	150,00	92,10	61,40
CT300-Lg	75,00	40,66	54,21

Tabela 3-9 – Rendimento mássico carvão

Rendimento mássico HTC - Fase Líquida (FL)			
Amostra	Água-ruça (g)	FL (g)	Rend. (%)
HT200-AR	500,00	466,70	93,34
HT250-AR	500,00	468,20	93,64
HT200-Fl	450,00	318,30	70,73
HT150-Bg	450,00	297,00	66,00
HT200-Bg	450,00	379,10	84,24
HT250-Bg	450,00	394,00	87,56
HT200-Lg	450,00	303,20	67,38
HT250-Lg	450,00	348,30	77,40
HT250-CTBg	450,00	352,80	78,40
HT250-CA	495,00	459,20	92,77
HT250-Ar	450,00	413,70	91,93

Tabela 3-10 – Rendimento mássico fase aquosa

O gráfico abaixo foi gerado a partir da junção de ambas as tabelas acima, baseado no rendimento mássico da fase aquosa (cor sólida) e carvão (cor hachurada) obtido em todos os ensaios. Este apresenta de forma mais clara e comparativa a diferença de rendimento entre os ensaios em virtude da variação na temperatura, do tipo de biomassa utilizada e do tipo de carbonização.

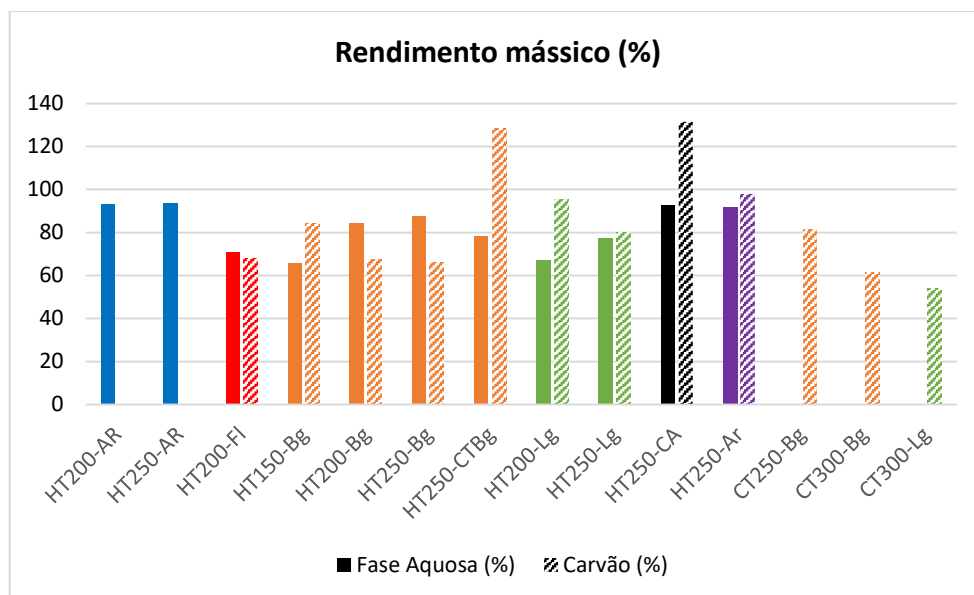


Figura 3-12 – Gráfico do rendimento mássico – Fase sólida e líquida

Conforme pode ser observado nos resultados obtidos, o rendimento líquido com melhor valor foi o obtido no ensaio realizado apenas com água-ruça a 250°C, com 93,64%. Este rendimento foi muito próximo ao obtido no mesmo tipo de ensaio realizado a 200°C, mostrando que o aumento na temperatura não provocou grande variação no rendimento para este caso. Outro ensaio que teve grande rendimento na fase líquida foi o que utilizou carvão ativado como matéria-prima, o que pode ser justificado pela baixa razão sólido/líquido (1:100) utilizada neste ensaio. Além deste, o ensaio com areia apresentou valor muito próximo de rendimento, devido ao baixo poder de absorção da areia.

Ainda em relação ao rendimento da fase líquida, é possível observar que para as mesmas matérias-primas, houve uma variação do rendimento com a temperatura, sendo diretamente proporcional para todas as biomassas onde se repetiram os ensaios em temperaturas diferentes, bagaço de azeitona (Bg) e biomassa residual florestal (Lg). Na carbonização hidrotérmica, a medida que a temperatura aumenta, o rendimento da fase líquida aumenta, pois como o carvão se torna mais hidrofóbico, este acaba por reter menos água e a recuperação é maior.

No rendimento de carvão, o melhor resultado foi obtido com o carvão ativado (CA), com cerca de 131%, seguido do carvão proveniente da carbonização tradicional do bagaço de azeitona (CTBg), onde foram obtidos hidrocarvões com a massa superior a matéria-prima inserida no reator. Estes valores se justificam pois em ambos os casos foram utilizados carvões como matéria-

prima, que devido às suas propriedades adsorventes, acabaram por retirar e depositar em sua estrutura componentes que estavam presentes na água.

Quando comparada as biomassas utilizadas, folha, bagaço e biomassa residual florestal, é possível concluir que a biomassa residual florestal teve um melhor rendimento de carvão, o que pode ser justificado pela sua composição. Segundo alguns autores, o teor de lignina na biomassa apresenta a maior contribuição para o rendimento do hidrocarvão.

Nos demais ensaios de carbonização hidrotérmica é possível verificar que tanto para o Bg como para Lg houve uma redução no rendimento de carvão com o aumento da temperatura, o que vai de encontro com o que é descrito na literatura. O rendimento de massa é afetado principalmente pela hidrólise da hemicelulose e da celulose, que é mais intensa com o aumento da temperatura. O aumento dessa variável permite maior fluidez da água e penetração nos poros do material, aumentando sua degradação e consequentemente diminuindo o rendimento e massa de hidrocarvão (Stirling & Meredith, 2018).

Resultados na literatura apontam que o aumento da temperatura tende a acelerar o processo de degradação e solubilização da biomassa pelas reações hidrotérmicas, resultando em um rendimento sólido final baixo. Nesse aspecto, à medida que a temperatura da reação hidrotérmica aumenta, a água no estado subcrítico reforça a dissolução de compostos orgânicos da biomassa, resultando na queda de rendimento do hidrocarvão devido ao aumento da decomposição da estrutura lignocelulósica durante a carbonização hidrotérmica (Antero, et al., 2019).

Em estudo realizado por Volpe, os dados obtidos através da carbonização hidrotérmica de resíduos da produção do azeite mostraram que os tratamentos a 120 e 150°C não são intensos o suficiente para afetar significativamente as matérias-primas cruas: a massa dos sólidos após o tratamento variou entre 93 e 97% de sua massa original. Baixas perdas de massa notadas em 120 e 150°C estão provavelmente relacionadas à eliminação de extratos orgânicos da fase sólida (Volpe, et al., 2017).

Muitos estudos mostram a influência da temperatura no rendimento mássico. (Castro, 2018) cita que a temperatura de reação no HTC é inversamente proporcional ao rendimento devido a intensificação das reações de descarboxilação, desidratação, desoxigenação e volatilização da matéria orgânica com a temperatura. Liu e Balasubramanian referem ainda que além na diminuição do rendimento de carvão, o aumento da temperatura durante o HTC exibe uma relação linear com o teor de carbono.

Além da temperatura, vale citar que o rendimento do hidrocarvão é influenciado também pela razão sólido/líquido (S/L) inserida no reator. Em estudo realizado por (Volpe, et al., 2017), foi feita a carbonização hidrotérmica do bagaço da azeitona e aparas de oliveira em temperaturas e razões variadas. Como resultado foi observado que o rendimento de hidrocarvão proveniente do bagaço foi de 57% para uma razão B/L de 10% e temperatura de 250°C. Entretanto, para uma razão de 25% (S/L), nas mesmas condições de temperatura e tempo de detenção, foi obtido um

rendimento cerca de 11% maior. Em relação ao rendimento da massa líquida, além do aumento provocado pelo aumento da temperatura, foi verificado o aumento provocado pela diminuição da razão B/L.

De acordo com os resultados obtidos, tanto na carbonização tradicional como na hidrotérmica o comportamento no rendimento do carvão com o aumento da temperatura é semelhante, entretanto é observado um melhor rendimento através da carbonização tradicional quando comparada com a hidrotérmica nas mesmas condições de temperatura. Segundo (Jian, et al., 2018), devido a existência da água subcrítica na reação hidrotérmica, a temperatura de degradação da hemicelulose, celulose e lignina diminuem para 180-220°C, 200°C e 180-220°C, respectivamente. Portanto, a degradação destes será mais forte no processo hidrotérmico do que no processo tradicional, levando a um rendimento menor de carvão no HTC.

3.2.1.7 Germinação

Para o ensaio de germinação foram utilizadas amostras de carvão provenientes da carbonização hidrotérmica do bagaço a 250°C (HT250-Bg), da carbonização tradicional a 300°C (CT300-Bg), e do bagaço bruto. Destes, foram preparadas soluções e analisadas, conforme é apresentado na tabela abaixo.

Caracterização das soluções para Germinação						
Amostra	pH	Cond. Elétrica (mS/cm)	Sólidos totais (%)	Cinzas (%)	Fenólicos (g/L)	CQO (g/L)
Bagaço	2,21	5,59	0,63	0,16	8,20	382,00
HT250-Bg	1,82	9,85	0,55	0,23	271,59	333,00
CT300-Bg	2,00	6,96	0,49	0,19	12,48	187,00

Tabela 3-11 – Caracterização das soluções utilizadas no ensaio de Germinação

Além das soluções preparadas, foi analisada a germinação das sementes somente com água, afim de comparar os resultados obtidos. Assim, o gráfico a seguir apresenta a variação, em relação a água, no teor de germinação das espécies em cada uma das amostras.

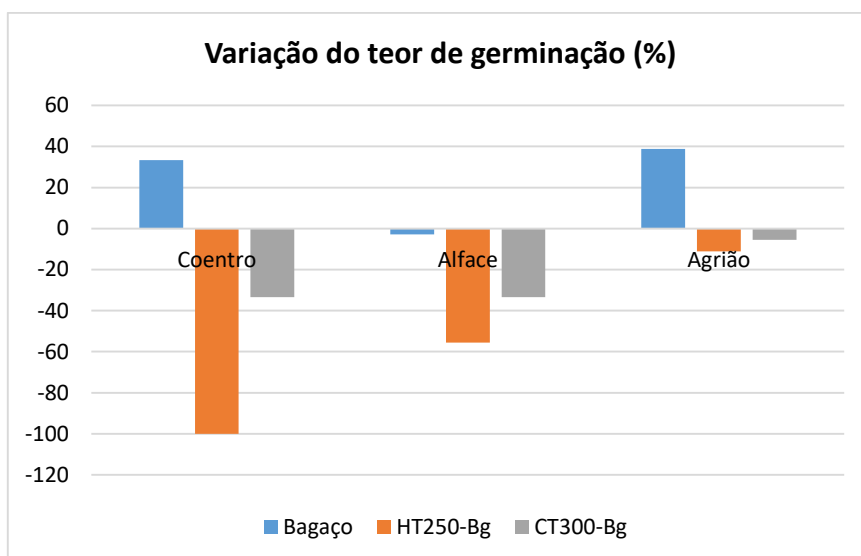


Figura 3-13 – Variação no teor de germinação das amostras

Com base no gráfico acima, é observado que apenas a solução preparada com o bagaço teve um resultado positivo na germinação das sementes, com exceção do alface que teve um valor um pouco mais baixo que a água. As demais soluções apresentaram, para todas as espécies, uma germinação inferior à água, o que pode ser justificado pela alta concentração de fenólicos presentes nas soluções, apresentando comportamento tóxico e inibindo o desenvolvimento das espécies.

Após a ruptura das sementes, as espécies desenvolveram raiz, caule e folhas. Destas que germinaram, foi feita a média de crescimento do caule e raiz de todas as espécies para cada solução utilizada, que é apresentada na Tabela 3-12.

Média de crescimento das mudas germinadas (cm)						
	Raiz			Caule		
	Alface	Agrião	Coentro	Alface	Agrião	Coentro
Branco	21,36	10,72	2,23	45,67	18,67	3,87
Bagaço	34,33	8,96	26,75	48,18	36,84	29,00
HT250-Bg	22,19	6,06	0,00	30,06	10,12	0,00
CT300-Bg	27,12	8,41	32,00	45,59	29,70	29,50

Tabela 3-12 – Média de crescimento das mudas germinadas

A partir dos dados acima, foram criados gráficos onde se verifica de forma mais clara e comparativa a variação no crescimento das espécies para as diferentes soluções utilizadas em relação à água.

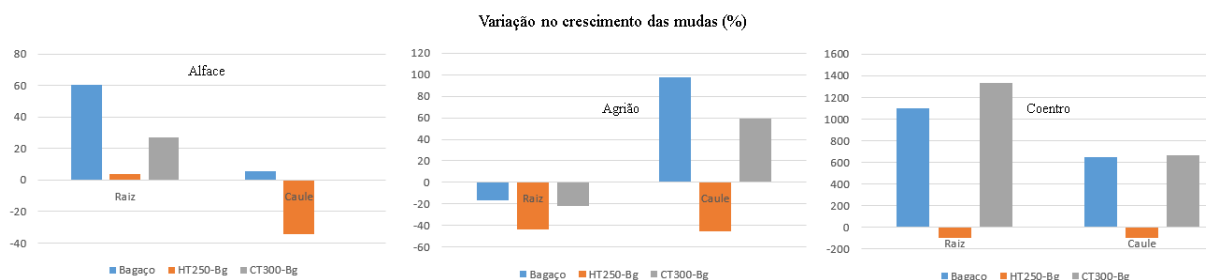


Figura 3-14 – Variação no crescimento dos caules e raízes das espécies germinadas

Em relação ao crescimento das sementes germinadas, observa-se uma melhoria com a aplicação das soluções. Neste aspecto, o bagaço continuou apresentando o melhor resultado, sendo superior à água em todas as espécies, com exceção no crescimento da raiz no agrião. A solução preparada com carvão proveniente da carbonização tradicional, a qual teve um resultado negativo na abertura das sementes, mostrou melhoria no crescimento, quando comparada à água, com a mesma exceção apresentada pelo bagaço no crescimento da raiz do agrião. Já a solução com carvão de HTC continuo sendo inferior à água mesmo no crescimento.

De forma geral, pode-se concluir que as soluções preparadas com carvão apresentaram comportamento tóxico na germinação das sementes, entretanto estimularam o crescimento do caule e raízes das mesmas. Isto mostra que, devido a maior sensibilidade das sementes durante a abertura destas, os carvões podem apresentar um resultado positivo na germinação se forem devidamente diluídas. Outra possibilidade é a aplicação das soluções, diluídas se necessário, somente no estágio de crescimento.

3.2.2 Fase aquosa

Neste estudo foram realizados 11 ensaios de carbonização hidrotérmica, e para cada um dos ensaios foram obtidas amostras da fase aquosa que são apresentadas abaixo.



Figura 3-15 – Fase aquosa dos ensaios de carbonização hidrotérmica

Visualmente, ao se comparar a água-ruça com as fases aquosas obtidas, observa-se que essa apresentava coloração escura e opaca, enquanto nos resultados do HTC verifica-se principalmente a perda da opacidade e ganho de claridade, principalmente as obtidas nos ensaios somente com a água-ruça, com carvão ativado e areia. Algumas amostras, apesar de translúcidas, apresentaram coloração mais escura, como é observado principalmente no ensaio com folha de oliveira. Nisto já se verifica a liberação de substâncias presentes na biomassa para a água durante o ensaio, conforme será concluído nos resultados apresentados a seguir. Além do visual, pode-se observar que todas as amostras removeram o forte odor presente na água-ruça bruta.

3.2.2.1 pH e Condutividade elétrica

O pH e condutividade elétrica das amostras líquidas resultantes do tratamento hidrotérmico, assim como da água-ruça utilizada nos ensaios, é apresentado na tabela abaixo.

pH e Condutividade Elétrica (CE)		
Amostra	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Água-ruça	5,60	1.739
HT200-AR	4,82	1.734
HT250-AR	4,85	1.727
HT200-FI	4,39	4.790
HT150-Bg	4,65	2.690
HT200-Bg	3,76	3.670
HT250-Bg	3,98	3.470
HT250-CTBg	5,71	3.600
HT200-Lg	3,96	3.520
HT250-Lg	3,68	3.190
HT250-CA	5,15	1.678
HT250-Ar	5,74	1.976

Tabela 3-13 – pH e Cond. Elétrica das fases aquosas

Além destes resultados, é apresentado um gráfico baseado na taxa de variação da condutividade elétrica em relação a água-ruça bruta para fins de comparação desta com o produto obtido.

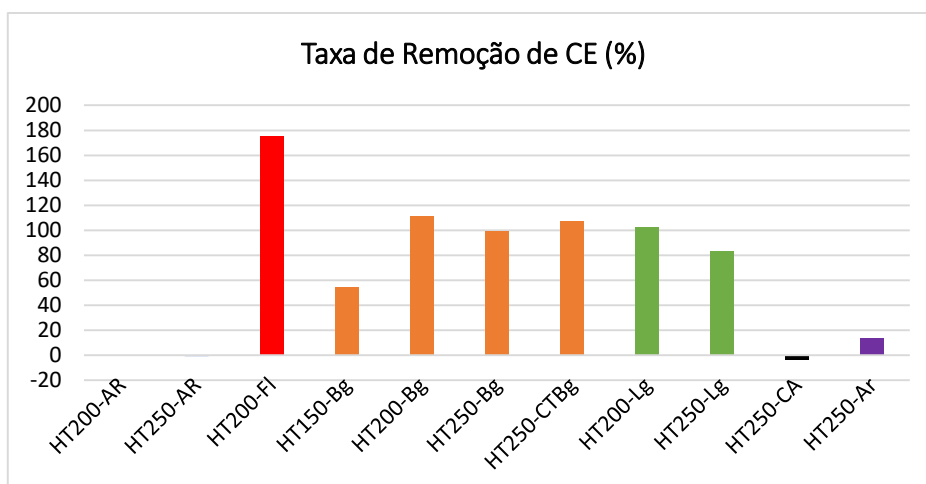


Figura 3-16 – Taxa de remoção da CE nas fases aquosas dos ensaios de HTC

De acordo com os valores obtidos, é possível verificar que a partir da água-ruça utilizada como meio aquoso no tratamento hidrotérmico, a qual já é levemente ácida, resultou em produtos líquidos com pH ainda menores, entre 3,68 e 5,15. O único produto obtido que teve um ligeiro aumento no pH foi o ensaio que utilizou o carvão de bagaço proveniente da carbonização tradicional a 300°C. Esta redução no pH é comumente encontrada na literatura, o que justifica os valores encontrados, resultante também das reações ocorridas na carbonização das biomassas utilizadas nos ensaios.

Segundo a literatura, o pH da água obtida no processo de HTC está entre 3,7 e 10,0, dependendo da composição bioquímica das matérias-primas utilizadas no processo. Sabe-se que os ácidos orgânicos (ácido fórmico e ácido acético) na fase aquosa são os produtos de conversão

de açúcares derivados do teor celulósico da biomassa. Alguns componentes que levam à formação de estruturas ácidas podem ser as principais causas da liberação de ácidos orgânicos na água. Também a amônia insuficiente derivada do baixo teor proteico das matérias-primas pode levar ao baixo pH destas águas (Tarhan, Koçer, Özçimen, & Gökalp, 2020).

Ainda em relação ao estudo realizado pelo autor acima citado, foram determinadas neste as concentrações de ácido acético e ácido fórmico nas águas obtidas do HTC do bagaço da azeitona, nos valores de 13.110 mg/L e 1.623 mg/L, respectivamente. A decomposição de carboidratos e proteínas leva à formação de ácidos orgânicos de cadeia curta, como o ácido acético.

Em estudo realizado por (Stirling & Meredith, 2018), é citado que o HTC é mais eficaz na remoção do teor de metal alcalino da biomassa de madeira do que do bagaço de azeitona, especialmente no caso de cálcio e magnésio. Isso deixa uma concentração significativa de potássio, cálcio e magnésio nas cinzas do biocarvão, podendo ser devido às proporções muito maiores desses elementos nas cinzas originais do bagaço em comparação com as cinzas de madeira.

Em relação a condutividade elétrica, nos ensaios realizados somente com água-ruça este praticamente não alterou, tendo inclusive uma leve redução, assim como no ensaio com carvão ativado. Nos demais ensaios, onde foi inserida biomassa para carbonização hidrotérmica, houve um grande aumento, principalmente com a folha, o que pode ser justificado pela dissolução de componentes sólidos da biomassa na água.

O aumento da condutividade elétrica se deve também pelo aumento do conteúdo inorgânico atribuído à solubilidade desses componentes em condições subcríticas da água (Nobre, et al., 2021), o que normalmente é observado através da redução no teor de cinzas dos hidrocarvões.

3.2.2.2 Concentração de Fenólicos Totais

Conforme já citado inicialmente, a água-ruça, utilizada neste estudo como solvente na carbonização hidrotérmica, é um produto que possui naturalmente uma grande concentração de compostos fenólicos, o que os torna potencialmente tóxicos. Considerando que o principal objetivo deste trabalho é o tratamento destas águas através da carbonização hidrotérmica, é essencial conhecer a composição da fase aquosa resultante deste processo, de forma a encontrar um destino viável e sustentável para este efluente. Desta forma, é apresentado abaixo os resultados obtidos na determinação dos compostos fenólicos totais da fase aquosa dos ensaios de HTC assim como da água-ruça original.

Concentração de fenólicos totais	
Amostra	Fenólicos (g/L)
Água-ruça	0,76
HT200-AR	0,72
HT250-AR	0,64
HT200-FI	2,98
HT150-Bg	1,40
HT200-Bg	2,89
HT250-Bg	3,40
HT250-CTBg	1,15
HT200-Lg	2,24
HT250-Lg	3,57
HT250-CA	0,38
HT250-Ar	0,40

Tabela 3-14 – Concentração de fenólicos totais nas fases aquosas

Com base nos valores obtidos, o gráfico abaixo apresenta a variação da concentração de fenólicos nas fases aquosas em relação à água-ruça original, sendo possível observar os ensaios onde houve redução e aumento no teor de fenólicos totais.

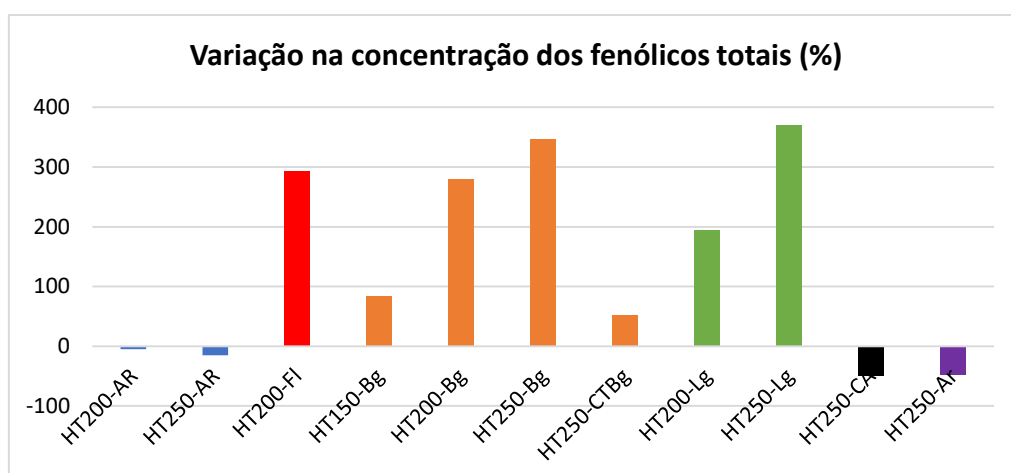


Figura 3-17 – Variação na concentração de fenólicos totais nas fases aquosas

A partir dos resultados obtidos, é verificado que apenas os ensaios que não foram adicionadas biomassa provocaram uma redução na concentração de fenólicos, sendo a maior taxa de remoção observada na carbonização hidrotérmica do carvão ativado, com aproximadamente 50%, seguido da areia com cerca de 48%. Entretanto, para os demais ensaios onde foram inseridas biomassa, houve um aumento significativo no teor de fenólicos, atingindo uma concentração de até 4,7 vezes mais do que a original, o que pode ser justificado pela liberação destes compostos presentes na biomassa para a água.

Este aumento no teor de fenólicos observado é aceitável e constantemente observado por diversos autores. Inicialmente, é importante citar que o teor de fenólicos da água-ruça varia bastante na literatura, entre 0,5 e 24 g/L (Genethliou, Kornaros, & Dailianis, 2020), o que se deve

a diversos fatores, como clima, localização, especificações do terreno, entre outros. Dentro deste limite encontra-se o utilizado neste estudo, estando muito próximo ao mínimo verificado na literatura.

Em relação ao produto líquido resultante do processo de carbonização hidrotérmica, (Castro, 2018) observou a presença de ácidos orgânicos, fenóis e compostos derivados do furano (ácido acético, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido levulínico e 2,5-hidroxi-metil-furfural) que são formados através da degradação dos polímeros/carboidratos da biomassa.

Além disso, Gimenez menciona que o aumento do teor de fenólico solúvel total em líquidos termicamente tratados indica que o HTC promoveu a solubilização dos fenóis. Com foco nos resíduos provenientes da extração do azeite de oliva, este mesmo autor observou que o aumento das taxas de HT (hidroxitirosol) e Ty (tirosol) foi maior do que a observada para fenóis solúveis totais, sugerindo que o tratamento hidrotérmico favoreceu a hidrólise de polifenóis com a geração consecutiva de fenóis individuais simples. Dados anteriores indicaram ainda que o tratamento hidrotérmico do produto sólido de sistema bifásico da extração do azeite de oliva à 240°C provoca autohidrólise de polifenóis, favorecendo a solubilização de compostos bioativos simples (Gimenez, et al., 2020).

Em estudo realizado por (Atallah, et al., 2019), foi feita a carbonização hidrotérmica do produto da evaporação prévia da água-ruça, onde reduziu-se o teor de humidade de 80% para cerca de 10%. Neste estudo, foram realizados ensaios com diferentes tempos de reação (2h, 4h e 8h) e relação água/lodo (de 1,5 a 9) nas mesmas condições de pressão e temperatura (250°C). Com isto, observou-se que a concentração de fenóis e hidrocarbonetos diminuiu à medida que a relação água/lodo diminuiu, chegando a uma redução de cerca de 80% na concentração de fenólicos totais na relação água/lodo menor que 3,5. Concluiu-se ainda que o processo HTC pode ser operado, adotando condições ótimas, encontradas na relação água/lodo de 3,5 e tempo de reação de 4h, que envolve evaporar parte da água antes do tratamento HTC. O tratamento hidrotérmico sem evaporação prévia é uma alternativa, pois isenta o custo de evaporação, entretanto incorre em custos de capital mais altos e consumo de energia devido a grandes volumes.

Visto que o estudo acima utiliza tempos de reação bem superiores ao utilizado no caso em questão, a busca da otimização nas condições de operação do tratamento hidrotérmico se faz necessária para um melhor rendimento neste fator. Em estudo realizado por (Chiavola, Farabegoli, & Antonetti, 2014), onde a concentração de polifenóis na água bruta era de 18,9 g/L, foi possível obter uma remoção de 60% com o uso de membranas de ultrafiltração, que não chega a atingir a taxa de remoção encontrada no estudo acima, mas serve como alternativa a ser analisada.

Considerando o alto teor de fenólicos encontrado tanto na água-ruça original como nos produtos líquidos obtidos através da carbonização hidrotérmica, juntamente com a ampla gama de benefícios para a saúde e propriedades fisiológicas dos compostos fenólicos, uma aplicação interessante é o emprego destes líquidos na indústria farmacêutica de animais, cosméticos,

alimentos humanos e agricultura. Esta solução, além de resolver o grande problema da toxicidade, agrega valor a um produto de grande interesse e demanda.

3.2.2.3 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A CQO é um importante parâmetro de controle na determinação da qualidade de um efluente, devendo inclusive atender a valores mínimos de emissão exigidos por legislação pertinente. Os valores de CQO da água-ruça, variam bastante na literatura, conforme a região de cultivo e principalmente pelo método de extração, que permite uma variação de 0,37 g/L através do método bifásico, 50 g/L no método trifásico, e 105 g/L no tradicional (Khdaif, et al., 2019).

Considerando o exposto, é apresentado abaixo os valores de CQO obtidos na água-ruça em questão, assim como das fases aquosas resultantes dos ensaios de HTC.

Carência Química de Oxigênio (CQO)	
Amostra	CQO (g/L)
Água-ruça	8,28
HT200-AR	5,50
HT250-AR	6,14
HT200-FI	8,84
HT150-Bg	7,98
HT200-Bg	9,08
HT250-Bg	8,80
HT250-CTBg	8,06
HT200-Lg	8,02
HT250-Lg	8,34
HT250-CA	4,82
HT250-Ar	3,90

Tabela 3-15 – CQO das fases aquosas dos ensaios de HTC

A partir dos resultados obtidos, foi elaborado o gráfico abaixo onde é apresentada a taxa de remoção de CQO, em relação a água-ruça original, através da variação em % dos valores.

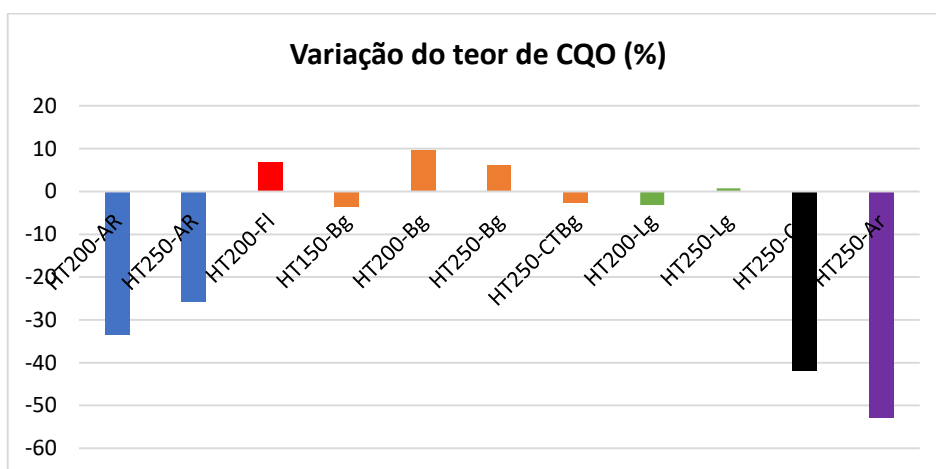


Figura 3-18 – Variação no teor de CQO (%)

Conforme pode ser verificado, os resultados onde foram observadas maiores taxas de redução do CQO foi nos ensaios sem adição de biomassa, a 200°C e 250°C, com 34% e 26% respectivamente, no ensaio com carvão aditivado com 42% de redução, e no ensaio com areia com cerca de 53%.

Os demais ensaios onde foram inseridas biomassa tiveram pouca variação no CQO, alguns baixaram um pouco e outros tiveram um leve acréscimo, todos abaixo de 10%. Esta pequena variação se justifica pela liberação de componentes orgânicos provenientes da biomassa na água. É observado ainda que o aumento da temperatura provocou o aumento da concentração de CQO, o que se deve ao provável aumento da degradação da biomassa durante a carbonização.

Considerando unicamente a carbonização hidrotérmica como tratamento da água-ruça, foi observada uma redução no CQO, entretanto este valor encontra-se ainda bem distante do mínimo exigido para descarte. Por se tratar de águas residuais com altos níveis de CQO, muitos autores propõem é a inserção de um método complementar no tratamento.

O mais observado é o acoplamento da carbonização hidrotérmica com a digestão anaeróbica, que, além da possibilidade de obtenção de energia na forma de metano, entraria como um pós tratamento visto que a alta concentração de fenóis e derivados apresentam propriedades antimicrobianas que tendem a inibir a digestão anaeróbica da biomassa (Serrano, et al., 2019). Outra opção é a utilização de membrana de ultrafiltração. Em estudo realizado por (Chiavola, Farabegoli, & Antonetti, 2014), foi utilizada a membrana antes do processo biológico, observando uma diminuição de 30% do CQO nesta etapa.

Além destes, (Reis, 2016) aplicou dois processos de tratamento para efluente de lagares de azeite, Fenton e permuta iônica. Através do processo Fenton, utilizado com o objetivo de reduzir a carga orgânica, foi obtida a máxima eficiência de remoção da CQO, de 81%, com 50 ppm de Fe^{+2} e um rácio de 0,02. Entretanto, apesar da alta taxa de remoção, a autora sugere ainda a aplicação de um tratamento biológico posterior para se atingir o valor desejável.

3.2.2.4 Sólidos totais, voláteis e fixos

A determinação dos níveis de concentração das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral da distribuição das partículas com relação ao tamanho; estando em suspensão ou dissolvidos, e com relação à natureza; sendo fixos, voláteis ou orgânicos, constituindo uma informação preliminar importante quanto a qualidade do efluente.

Na tabela abaixo são apresentados os valores de sólidos totais, voláteis e fixos da água-ruça e das fases líquidas geradas nos ensaios de HTC. Dos resultados obtidos, tanto a água-ruça como os líquidos resultantes dos ensaios de HTC com a adição de biomassa (com exceção do ensaio com carvão ativado) obtiveram resultados de sólidos representados em sua maioria por sólidos voláteis, entre 55 e 84%, o que deve ser associado a presença de compostos orgânicos

provenientes das amostras. Já nos ensaios realizados somente com água-ruça o resultado se inverte, sendo os fixos representados majoritariamente, entre 40 e 44%.

Sólidos totais, voláteis e fixos (g/L)				
Amostra	Parâmetro	Sólidos totais	Sólidos voláteis	Sólidos fixos
Água-ruça		4,53	2,87	1,67
HT200-AR		3,00	1,67	1,63
HT250-AR		1,60	0,70	0,90
HT200-Fl		21,60	17,80	3,80
HT150-Bg		12,00	9,50	2,50
HT200-Bg		16,00	12,90	3,10
HT250-Bg		16,50	13,90	2,60
HT250-CTBg		9,30	5,20	4,10
HT200-Lg		11,70	9,30	2,40
HT250-Lg		13,40	9,70	3,70
HT250-CA		3,70	2,20	1,50
HT250-Ar		4,46	2,36	2,10

Tabela 3-16 – Sólidos totais, voláteis e fixos das fases aquosas de HTC

No resultado obtido a partir da carbonização hidrotérmica da água-ruça a 200°C (HT200-AR), é verificado que, apesar de o teor de sólidos totais ter reduzido, os fixos aumentaram, quando comparados com a água-ruça original.

Já no gráfico a seguir, gerado a partir dos dados da tabela acima, é possível analisar a porcentagem de sólidos removida ou acrescentada em cada uma das amostras líquidas produzidas nos ensaios. Tendo como base a representação dos valores da água-ruça bruta no eixo horizontal do gráfico, fica claro que o tratamento hidrotérmico foi eficiente na remoção dos sólidos, quando estes foram realizados sem a adição de biomassa, principalmente na condição de 250°C, onde reduziu em cerca de 65% dos sólidos totais, 75% dos voláteis e 46% dos sólidos fixos.

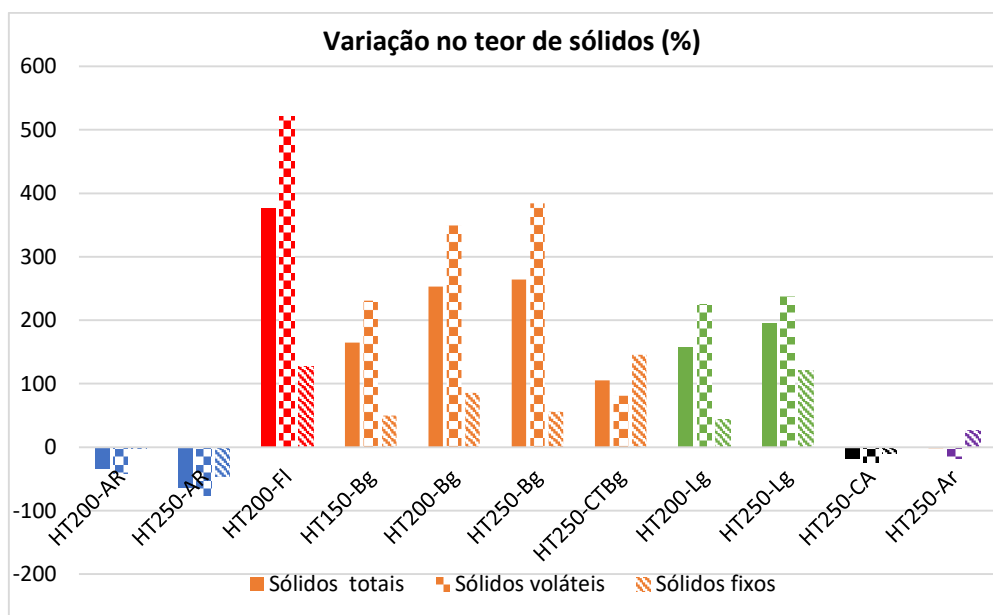


Figura 3-19 – Gráfico da variação do teor de sólidos nas fases aquosas

Já nos ensaios onde foram adicionadas biomassa, inclusive o carvão produzido na carbonização tradicional, foi verificado um aumento da presença de sólidos na água, o que mostra que a presença destes na água, ao invés de absorver os sólidos presentes na água-ruça, liberam estes durante o processo, sendo geralmente acentuado com o aumento da temperatura, quando comparados os ensaios de mesma biomassa.

Na análise de sólidos realizada, foi obtido um valor de 4,53 g/l de sólidos totais na água-ruça bruta utilizada no estudo, o que representa uma quantidade baixa de sólidos quando comparado com a literatura, 112 g/l (Tsigkou, Sakarika, & Kornaros, 2019) e uma gama de valores de 11,5-90 g/l (Esteves, 2020). Na própria literatura foi observada esta variação de valores, o que pode ser justificada pela região de cultura das oliveiras e o sistema de extração de azeite utilizado.

3.2.2.5 Sólidos Suspensos Totais (SST)

Os sólidos suspensos totais (SST) correspondem à matéria em suspensão presente na água das amostras. Estes sólidos expressam uma combinação de substâncias orgânicas e inorgânicas que estão dissolvidas na água e que não são removidas por filtração.

A legislação Portuguesa estabelece valores de SST máximos recomendáveis para água destinada a rega e limites de emissão da água residual, definido para ambos uma concentração de 60 mg/L. Desta forma, se faz necessário sua quantificação para analisar a qualidade do tratamento e determinar sua aplicação.

Para este ensaio, foram utilizadas apenas as amostras de água-ruça e da mistura das fases aquosas do tratamento hidrotérmico, conforme imagem abaixo. Destas, foram determinadas as concentrações que são apresentadas na tabela a seguir.

Sólidos Suspensos Totais -SST	
Amostra	SST (g/L)
Água-ruça	6,52
Mistura HTC	0,26

Tabela 3-17 – Sólidos suspensos totais



Figura 3-20 – Comparação entre as amostras de SST

A partir do resultado obtido, foi possível verificar uma redução de aproximadamente 96% dos sólidos suspensos totais. Em relação a água-ruça original, grande parte do valor gerado é proveniente do óleo presente na amostra, o que é visível através da imagem acima, onde se observa uma espécie de nata na parte superior do líquido.

O valor resultante da mistura ainda é superior ao mínimo exigido pela legislação, o que poderia ser menor se fosse utilizada apenas a fase aquosa do ensaio HTC sem biomassa, identificado com o número 8 na Figura 3-20, o qual apresentou menor taxa de sólidos totais e produziu um líquido visualmente mais claro. Outra opção para utilização deste efluente na rega seria por diluição, de forma a reduzir os sólidos suspensos presentes na água.

3.2.2.6 Turvação

Em estudo realizado por (Goodner, 2009), foi apresentado um modelo para estimar a turbidez através da absorção de luz a 750nm. Através deste, foi realizada a leitura de absorvância da água-ruça original e de três amostras desta após passarem por agitação em carvão (carvão ativado, carvão proveniente da carbonização hidrotérmica do bagaço a 250°C e carvão proveniente da carbonização tradicional do bagaço a 300°C), conforme figura abaixo.



Figura 3-21 – Amostras utilizadas no ensaio de turvação

Após filtragem, foram obtidos os seguintes valores apresentados na tabela abaixo.

Turvação	
Amostra	Absorvância (750nm)
Água-ruça Filtrada	0,307
Água-ruça + Carvão Ativado	0,115
Água-ruça + Carvão HT250-Bg	0,204
Água-ruça + Carvão CT300-Bg	0,204

Tabela 3-18 – Turvação da água

Considerando como referência o valor obtido através da filtração da água-ruça original, foi gerado o seguinte gráfico onde são apresentadas as variações da absorvância para as três amostras.

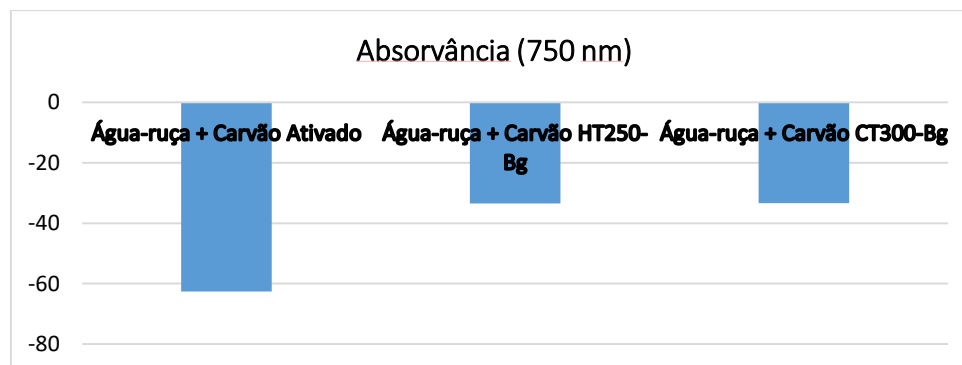


Figura 3-22 – Variação no teor de turvação

Através dos resultados obtidos, é possível verificar que a amostra com carvão ativado teve a maior variação, com cerca de 62%. Já as demais amostras, que utilizaram os carvões provenientes deste estudo, apesar de aparentemente serem muito semelhantes a água-ruça original, obtiveram igualmente uma redução de mais de 33%. Apesar de não ser tão eficiente quanto o carvão ativado, estes carvões se mostraram favoráveis na remoção de sólidos suspensos da água, sendo uma alternativa mais interessante ao carvão ativado e uma aplicação viável no tratamento da água-ruça.

3.2.2.7 Composição mineral

Através das cinzas produzidas a partir dos sólidos presentes nas fases aquosas da carbonização hidrotérmica, foi analisada a composição mineral destas com as seguintes concentrações:

Composição mineral, C (mg/l)							
Elemento	HT250-AR	HT150-Bg	HT200-Bg	HT250-Bg	HT250-Lg	HT250-CTBg	HT250-CA
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	4,48	5,12	4,46	3,58	2,58	7,37	7,75
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,90	0,47	0,36	0,28	0,23	0,47	0,18
Ba	1,58	0,22	0,34	0,32	0,52	0,21	0,15
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	12,6	72,5	117,17	76,3	141,4	49,9	13,0
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01
Cu	0,07	0,28	0,11	0,08	0,12	0,08	0,10
Fe	0,41	1,24	6,72	4,25	6,31	0,40	0,42
Hg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	268	11	18,74	348	305	146	102
Li	0,90	1,59	0,97	2,25	0,56	0,29	0,31
Mg	17,8	3,5	2,55	24,8	18,7	17,5	5,3
Mn	0,05	0,32	0,59	0,41	1,43	0,04	0,16
Mo	0,03	0,04	0,01	0,00	0,00	0,01	0,13
Na	25,93	82,29	50,19	27,19	32,19	31,07	19,53
Ni	0,12	0,24	0,94	0,41	0,63	0,03	0,15
P	0,4	27,9	12,70	1,0	3,1	0,8	1,4
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	5,55	10,39	9,63	14,36	14,83	13,94	15,61
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,07	0,38	0,53	0,42	0,35	0,31	0,06
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	1,38	0,64	1,73	1,04	4,01	0,09	0,13
Zr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 3-19 – Composição mineral das cinzas extraídas das fases aquosas de HTC

De acordo com os resultados obtidos, foram gerados gráficos com a composição mineral presente em cada uma das amostras, sendo que para os ensaios realizados com o bagaço de

azeitona foi feita a média dos valores para se fazer a comparação com a composição presente nas amostras utilizando as demais biomassas.

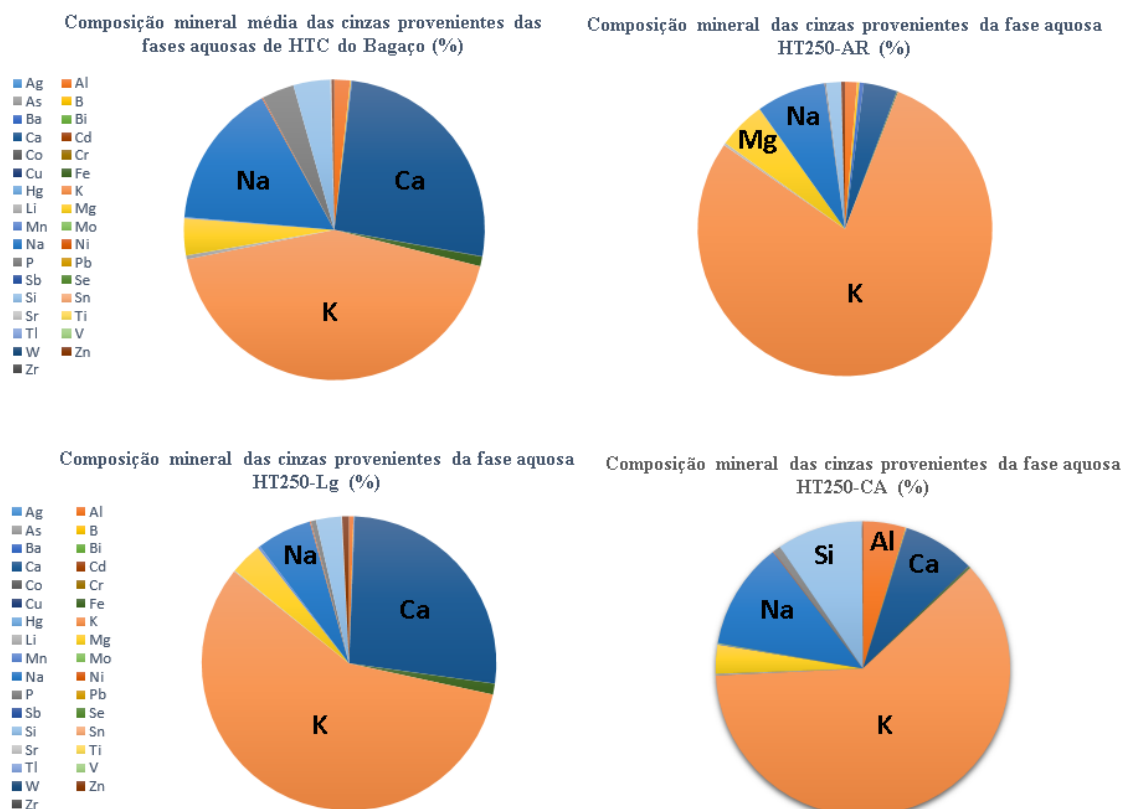


Figura 3-23 – Gráfico com a composição mineral das cinzas proveniente da fase aquosa dos ensaios de HTC

De todas as amostras, verifica-se que o potássio (K) é o mineral presente em maior percentagem, sendo que o cálcio (Ca) e sódio (Na) também se destacam, assim como o silício (Si), magnésio (Mg) e alumínio (Al) em menores proporções e para amostras mais específicas.

Considerando que o bagaço foi a biomassa mais utilizada nos ensaios, abaixo são apresentados os gráficos comparativos entre estes, onde se verifica o comportamento dos componentes minerais com a variação da temperatura na carbonização hidrotérmica.

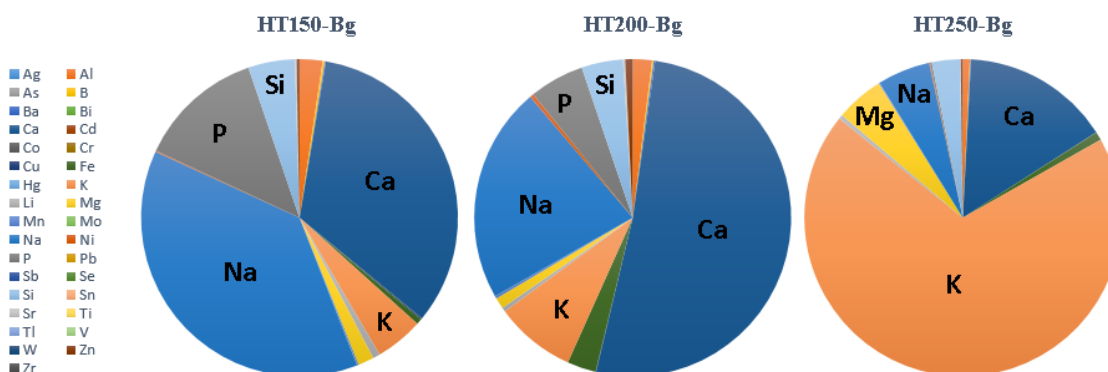


Figura 3-24 – Comportamento da composição mineral nos ensaios com Bagaço de azeitona

Verifica-se na Figura 3-24 que o potássio tem um aumento considerável com o aumento da temperatura na carbonização hidrotérmica, variando de 5% na composição mineral total a 150°C

para aproximadamente 70% a 250°C. Outro que apresenta um aumento é o magnésio, passando de 3,5 mg/L para 24,8 mg/L. Na redução, observa-se uma grande diminuição do sódio, que representava cerca de 38% da composição a 150°C e passou para menos de 6%. O cálcio é outro mineral que se destaca, o qual sofreu um aumento a 200°C e reduziu drasticamente a 250°C. Vale citar que além do aumento proporcional específico dos minerais, a concentração total também variou com o tempo, passando de 217,92 mg/L a 150°C, 227,77 mg/L a 200°C, e 504,65 mg/L a 250°C.

A variação encontrada não foi a mesma verificada na literatura. Em estudo realizado por (Azzaz, et al., 2020), foi utilizada água-ruça em ensaio de HTC, onde a fase sólida foi separada por filtração a vácuo. Desta água filtrada, foi colocado em forno a 120°C por 48h para determinar fração sólida contida na água-ruça, resultando em 7,9%. A fração líquida da água-ruça possui concentrações relativamente altas de metais alcalinos e alcalinos, especialmente potássio onde sua concentração foi superior a 5,1 g/L. Depois do HTC, pode-se observar claramente que os minerais, mesmo apresentando valência semelhante, poderiam se comportar de forma diferente ao aumento da temperatura. Por exemplo, o teor de potássio na fração líquida é quase constante entre 180 e 220°C. Por outro lado, o teor de sódio na fração líquida diminuiu cerca de 15%, 48% e 19% após HTC a 180, 200 e 220°C respectivamente. Tem sido relatado que as concentrações de potássio e sódio são geralmente caracterizadas com tendência semelhante durante a carbonização hidrotérmica, pois possuem alta afinidade com a fração líquida.

No teor de fósforo na fração líquida, apresentou uma diminuição significativa com o aumento do processo de carbonização, passando de 1,66 mg/L (água-ruça) para 0,37 mg/L (HTC 220°C). As intensas modificações sofridas pela água sob condições subcríticas durante o HTC geram sua auto-ionização e a formação de íons hidrônio ácidos. Em baixos valores de pH, esses íons causam a hidrólise das matrizes de celulose e hemicelulose e, assim, a liberação inorgânica na fração líquida. Posteriormente, uma possível difusão de íons/moléculas positivamente carregadas em matriz sólida hidrocaríica poderia desencadear uma reação de troca de cátions com fósforo solúvel, em seguida, em menor grau, Na, K, Ca^{++2+} e Mg^{2+} íons, respectivamente, em estruturas cristalinas mais solúveis. Esses resultados estão de acordo com a análise próxima, onde a carbonização em temperaturas mais altas em meios de pH baixos é favorável para a lixiviação de cinzas (Azzaz, et al., 2020).

4 Conclusão

Este trabalho teve como objetivo inicial trazer uma solução para o efluente de maior repercussão na produção do azeite de oliva, a água-ruça. Este resíduo de grande impacto, devido a alta carga orgânica e concentração de fenólicos, encontra-se ainda com soluções ineficientes, sendo relevante seu estudo e averiguação de novas tecnologias e aplicações. Assim, foi utilizado para este estudo o tratamento hidrotérmico, que converte a biomassa em hidrocarvões através da água em estado subcrítico.

Considerando que para a carbonização hidrotérmica (HTC) é utilizada a água como meio de reação, este estudo inovou ao substituí-la pela água-ruça, onde se pretendia tratar a água e ainda obter um produto de valor acrescentado, o hidrocarvão. Para tal, foram realizados ensaios de HTC somente com a água-ruça, e com a adição de biomassa proveniente do lagar de azeite, como folhas de oliveira e bagaço de azeitona. De forma comparativa ao rendimento destes hidrocarvões, foram realizados ensaios de HTC com biomassa residual florestas, carvão ativado, que são biomassas com valor acrescentado já conhecidos, além da areia. Junto a estes, foram utilizados o bagaço de azeitona e a biomassa residual florestal como biomassa para a carbonização tradicional, comparando-os com os obtidos no HTC.

A partir dos ensaios realizados, foram analisadas as fases aquosas do HTC e os carvões obtidos a partir deste e da carbonização tradicional. Dos parâmetros analisados nas fases aquosas, considerando que a maior problemática da água-ruça está na concentração de fenólicos e carência química de oxigênio (CQO), o melhor resultado foi obtido através da carbonização hidrotérmica com adição da areia. A taxa de remoção de fenólicos ficou em 48%, um pouco abaixo dos 50% obtidos no ensaio com carvão ativado, e de CQO com cerca de 53% de redução. Apesar de terem atingido taxas interessantes de remoção, estes ainda não atendem os valores máximos aceitáveis para rega e os limites de emissão exigidos pela legislação, sendo uma alternativa de pré-tratamento para este efluente.

Outro fator interessante que agrega valor ao HTC como pré-tratamento da água-ruça é na remoção dos sólidos suspensos totais (SST). Visualmente já se percebe uma grande melhora no odor e aparência, o efluente perde a opacidade ficando mais claro e translúcido. Em relação aos valores, obteve-se uma redução de 96% dos SST da água-ruça bruta para a mistura das fases aquosas produzidas nos ensaios de HTC, o que pode apresentar valores ainda melhores se utilizado apenas a fase aquosa do ensaio com areia.

Considerando que as microalgas podem ser cultivadas facilmente em condições extremas e possuem uma ampla gama de aplicações, outra área de valorização das águas resultantes do processo de HTC é no cultivo de microalgas. (Tarhan, Koçer, Özçimen, & Gökalp, 2020) investigou a aplicabilidade da água resultante da carbonização hidrotérmica do bagaço de azeitona e da laranja para a produção de microalgas. Neste, foi concluído que a taxa de diluição da água do processo não teve efeito específico sobre as características bioquímicas das microalgas, e que

as taxas de crescimento foram mais elevadas e os tempos de duplicação foram menores em baixas taxas de diluição (provavelmente devido à alta concentração de ácido acético), podendo ser uma boa fonte de nutrientes para diferentes tipos de microalgas.

Em relação aos carvões obtidos, a partir da análise elementar, o carvão que apresentou melhor resultado foi o obtido através da carbonização hidrotérmica somente da água-ruça a 200°C, com 68% no teor de carbono. Além deste, outro que teve um valor muito próximo e um incremento de 50% no teor de carbono em relação à matéria-prima, foi o carvão da carbonização tradicional do bagaço a 300°C. Este carvão foi também o que apresentou melhor valor no poder calorífico superior medido, com 24,80 MJ/kg. Vale citar que, apesar de os outros carvões terem apresentado valor inferior no teor de carbono, todos apresentaram melhora em relação à matéria-prima que os deu origem, mostrando que ambos os métodos de carbonização agregaram valor às biomassas.

Como conclusão, foi verificado que para o tratamento da água-ruça, a carbonização hidrotérmica com a areia se mostrou uma alternativa interessante como um pré-tratamento, pois além de ser uma matéria-prima abundante, o HTC não exige temperaturas muito altas e grandes tempos de reação. Ainda em relação aos resíduos do lagar de azeite, apesar de a adição das biomassas no tratamento hidrotérmico da água-ruça não ter resultado, houve uma valorização energética destas na produção de carvão, além da redução no teor de cinzas. Isto mostra uma valorização dos resíduos, sendo aplicados como economia circular dentro do próprio lagar.

Para dar continuidade a este estudo, fica como sugestão para trabalhos futuros o ensaio da carbonização hidrotérmica da água-ruça com a adição de areia, porém variando o tempo de reação e a razão sólido:líquido. Visto que neste trabalho o foco foi a comparação com outras biomassas, temperaturas e o método da carbonização, seria interessante verificar qual a melhor condição do HTC com areia para se obter maior eficiência no tratamento da água-ruça.

Outra questão sugerida é o ensaio de germinação. Considerando que foram realizados ensaios de germinação utilizando soluções preparadas com carvões provenientes deste estudo, onde apresentaram concentrações de fenólicos e CQO muito superiores às obtidas nas fases aquosas do HTC, fica como sugestão para estudos futuros o ensaio de germinação utilizando a fase aquosa do ensaio com areia.

A fase aquosa obtida através da carbonização hidrotérmica da água-ruça por (Azzaz, et al., 2020) mostrou ser altamente recomendada para a valorização. Por ser rico em ácidos, derivados de açúcar e nutrientes, podem ser muito benéficos para o crescimento de plantas. Ajustando os valores conforme normativa, principalmente em relação ao pH, condutividade elétrica ou salinidade e CQO, poderiam ser reaproveitadas na agricultura. Por outro lado, os nutrientes contidos poderiam ser extraídos através de sua precipitação para uso posterior na agricultura como biofertilizantes de liberação lenta (Azzaz, et al., 2020).

5 Bibliografia

(s.d.). Fonte: <https://ingelia.com/>

- Abdelhadi, S. O., Dosoretz, C. G., Rytwo, G., Gerchman, Y., & Azaizeh, H. (November de 2017). Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. *Bioresource Technology*, pp. 759-767.
- Antero, R. V., Domingos, M. E., Suzuki, L. L., de Oliveira, S. B., Ojala, S. A., Mendonça, A. R., & Brum, S. S. (2019). Obtenção de hydrochar a partir de carbonização hidrotérmica de cascas de fruto de *Magonia pubescens* A. St. Hil. Sapindaceae: Caracterização e avaliação em processo de adsorção. *Revista Matéria*.
- Atallah, E., Kwapinski, W., Ahmad, M. N., Leahy, J. J., Al-Muhtaseb, A. H., & Zeaiter, J. (2019). Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater: Liquid phase product analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Azzaz, A. A., Jeguirim, M., Kinigopoulou, V., Doulgeris, C., Goddard, M., Jellafi, S., & Ghimbeu, C. M. (September de 2020). Olive mill wastewater: From a pollutant to green fuel, agricultural and water source and bio-fertilizer – Hydrothermal carbonization. *Science of The Total Environment*.
- Babinszki, B., Jakab, E., Sebestyén, Z., Blazsó, M., Berényi, B., Kumar, J., . . . Czégény, Z. (August de 2020). Comparison of hydrothermal carbonization and torrefaction of azolla biomass: Analysis of the solid products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Batuecas, E., Tommasi, T., Battista, F., Negro, V., Sonetti, G., Viotti, P., . . . Mancini, G. (1 de May de 2019). Life Cycle Assessment of waste disposal from olive oil production: Anaerobic digestion and conventional disposal on soil. *Journal of Environmental Management*, pp. 94-102.
- Caballero, B. M., López-Uribebarrenechea, A., Pérez, B., Solar, J., Acha, E., & de Marco, I. (14 de August de 2020). Potentiality of "orujiillo" (olive oil solid waste) to produce hydrogen by means of pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 20549-20557.
- Castro, A. J. (2018). Carbonização hidrotérmica de celulose e nanocelulose e preparação de compósitos magnéticos em única etapa. *Tese de Doutorado em Física*. Fortaleza, Ceará, Brasil.
- Chiavola, A., Farabegoli, G., & Antonetti, F. (2014). Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*, pp. 71-78.
- Decreto-Lei n.º 236/98, 236 (1 de Agosto de 1998).
- Despacho conjunto n.º 262/2000, 626 (2000).
- Diretiva (UE) 2018/851, 851 (30 de maio de 2018).
- El-Bassi, L., Azzaz, A. A., Jellali, S., Akrou, H., Marks, E. A., Ghimbeu, C. M., & Jeguirim, M. (10 de February de 2021). Application of olive mill waste-based biochars in

- agriculture: Impact on soil properties, enzymatic activities and tomato growth. *Science of The Total Environment*.
- Esteves, B. M., Rodrigues, C. S., Maldonado-Hódar, F. J., & Madeira, L. M. (August de 2019). Treatment of high-strength olive mill wastewater by combined Fenton-like oxidation and coagulation/flocculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Esteves, P. M. (Fevereiro de 2020). Valorização de Resíduos da Indústria do Azeite - Análise do Potencial da Recuperação de Produtos de Valor Acrescentado e de Água. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*. Coimbra, Portugal.
- Esteves, P. M. (27 de Fevereiro de 2020). Valorização de resíduos da indústria do azeite: Análise do potencial da recuperação de produtos de valor acrescentado e de água. *Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química*. Coimbra, Portugal: Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Figueiredo, F., Marques, P., Castanheira, É. G., Kulay, L., & Freire, F. (2014). Greenhouse gas assessment of olive oil in Portugal addressing the valorization of olive mill waste. Coimbra.
- Genethliou, C., Kornaros, M., & Dailianis, S. (February de 2020). Biodegradation of olive mill wastewater phenolic compounds in a thermophilic anaerobic upflow packed bed reactor and assessment of their toxicity in digester effluents. *Journal of Environmental Management*.
- Gimenez, M., Rodriguez, M., Montoro, L., Sardella, F., Rodríguez-Gutierrez, G., Monetta, P., & Deiana, C. (2020). Two phase olive mill waste valorization. Hydrochar production and phenols extraction by hydrothermal carbonization. *Biomass and Bioenergy*.
- González, B., & Manyà, J. J. (March de 2020). Activated olive mill waste-based hydrochars as selective adsorbents for CO₂ capture under postcombustion conditions. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*.
- Goodner, K. L. (2009). *Estimating Turbidity (NTU) From Absorption Data*. Synergy Inspiring Taste.
- Gullón, P., Gullón, B., Astray, G., Carpena, M., Fraga-Corral, M., Prieto, M. A., & Simal-Gandara, J. (November de 2020). Valorization of by-products from olive oil industry and added-value applications for innovative functional foods. *Food Research International*.
- Heikkinen, J., Keskinen, R., Soinne, H., Hyväluoma, J., Nikama, J., Wikberg, H., . . . Rasa, K. (June de 2019). Possibilities to improve soil aggregate stability using biochars derived from various biomasses through slow pyrolysis, hydrothermal carbonization, or torrefaction. *Geoderma*, pp. 40-49.
- HTCycle. (s.d.). Fonte: <https://htcycle.ag/>

ingelia.com. (s.d.). Fonte: ingelia: <https://ingelia.com/>

Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y., & Jiang, E. (May de 2018).

Comparasion of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation*, pp. 27-35.

Khdaïr, A., Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B., & Gökalp, I. (August de 2019).

Pollution estimation from olive mills wastewater in Jordan. *Heliyon*.

Klen, T. J., & Vodopivec, B. M. (December de 2012). The fate of olive fruit phenols during commercial olive oil processing: Traditional press versus continuous two-and three-phase centrifuge. *LWT - Food Science and Technology*, pp. 267-274.

Martinez, C. L., Sermiyagina, E., Saari, J., de Jesus, M. S., Cardoso, M., de Almeida, G. M., & Vakkilainen, E. (April de 2021). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues. *Biomass and Bioenergy*.

Miliotti, E., Casini, D., Rosi, L., Lotti, G., Rizzo, A. M., & Chiaramonti, D. (August de 2020).

Lab-scale pyrolysis and hydrothermal carbonization of biomass digestive: Characterization of solid products and compliance with biochar standards. *Biomass and Bioenergy*.

Missaoui, A., Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B., & Gökalp, I. (November de 2017). Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 281-290.

Nobre, C., Alves, O., Durão, L., Sen, A., Vilarinho, C., & Gonçalves, M. (February de 2021). Characterization of hydrochar and process water from the hydrothermal carbonization of Refuse Derived Fuel. *Water Management*, pp. 303-313.

Ong, H. C., Chen, W.-H., Singh, Y., Gan, Y. Y., Chen, C.-Y., & Show, P. L. (1 de April de 2020). A state-of-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TG-FTIR approach. *Energy Conversion and Management*.

Papazi, A., Karamanli, M., & Kotzabasis, K. (20 de April de 2019). Comparative biodegradation of all chlorinated phenols by the microalga *Scenedesmus obliquus* - The biodegradation strategy of microalgae. *Journal of Biotechnology*, pp. 61-68.

PORDATA. (2019). *Base de Dados Portugal Contemporâneo - PORDATA*. Fonte: Produção de azeite: total e por sistema de extracção utilizado - Continente:

<https://www.pordata.pt/Portugal/Produ%C3%A7%C3%A3o+de+azeite+total+e+por+sistema+de+extrac%C3%A7%C3%A3o+utilizado+%E2%80%93+Continente-3442>

Reis, P. M. (2016). Estudo de processos de tratamento de águas residuais de lagares de azeite.

Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Coimbra, Portugal.

Serrano, A., Feroso, F. G., Alonso-Fariñas, B., Rodríguez-Gutiérrez, G., López, S.,

Fernandez-Bolaños, J., & Borja, R. (15 de March de 2019). Performance evaluation of

- mesophilic semi-continuous anaerobic digestion of high-temperature thermally pre-treated olive mill solid waste. *Waste Management*, pp. 250-257.
- SIAZ. (2020). *Gabinete de Planeamento, Políticas e Administração Geral*. Fonte: Inquérito anual dos lagares de azeite - Campanha 2019-2020:
<https://www.gpp.pt/index.php/estatisticas-e-analises/siaz-campanha-2019-2020-azeite>
- Stirling, R. J., & Meredith, W. (2018). The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass. *Fuel Processing Technology*, pp. 152-158.
- Tarhan, S. Z., Koçer, A. T., Özçimen, D., & Gökalp, I. (10 de December de 2020). Cultivation of green microalgae by recovering aqueous nutrients in hydrothermal carbonization process water of biomass wastes. *Journal of Water Process Engineering*.
- TerraNova-energy. (s.d.). Fonte: TerraNova energy: <https://terranova-energy.com/en/>
- Tsigkou, K., Sakarika, M., & Kornaros, M. (2019). Inoculum origin and waste solid content influence the biochemical methane potential of olive mill wastewater under mesophilic and thermophilic conditions. *Biochemical Engineering Journal*.
- Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Wright, C. T., Boardman, R. D., & Yancey, N. A. (2011). A Review on Biomass Classification and Composition, Co-Firing Issues and Pretreatment Methods. *2011 ASABE Annual International Meeting*, (p. 32).
- Volpe, M., Wust, D., Merzari, F., Lucian, M., Andreottola, G., Kruse, A., & Fiori, L. (March de 2017). From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 63-72.
- Yang, Z., Wu, Y., Zhang, Z., Li, H., Li, X., Egorov, R. I., . . . Gao, X. (April de 2019). Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 384-398.

